

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-234511

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 3		
	7/029			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 1
審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 68 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-276597	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22) 出願日	平成6年(1994)11月10日	(72) 発明者	武智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-337434	(72) 発明者	高橋 真 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)12月28日	(72) 発明者	開元 裕子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 北野 好人

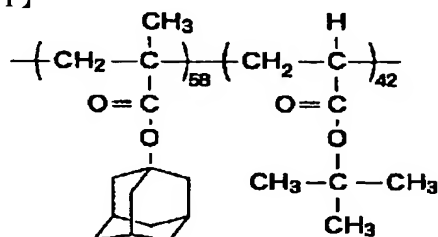
## (54) 【発明の名称】 放射線感光材料及びパターン形成方法

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【構成】 メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸イソブチルモノマとを1:1で仕込み、重合開始剤としてAIBNを添加して重合した後、メタノールで沈澱精製を行って得られた構造式

【化261】



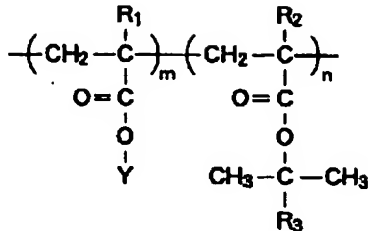
ロアンチモンを添加してシクロヘキサノン溶液とし、この溶液をウェーハ上に塗布し、KrFエキシマステッパで露光し、現像すると、閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で、解像力は  $130 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $0.45 \mu\text{m}$  幅の L & S を示した。

の共重合体に、トリフェニルスルフォニウムヘキサフロ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



10

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも1つは  $\text{H}$  である。又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。)

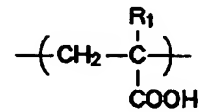
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項2】 請求項1記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における脂環族を有する単位構造が、40～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項3】 一般式

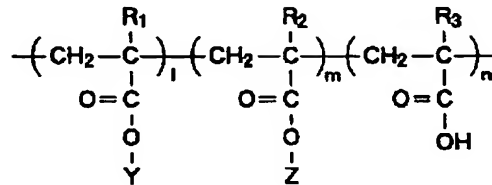
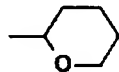
【化2】

(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。)

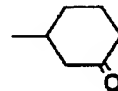
で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項4】 一般式

【化3】

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、Yは脂環族を表し、Zは  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、

、又は



を表す。)

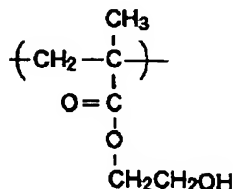
で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における前記カルボン酸を有する単位構造が、5mol%以上35mol%以下であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項6】 一般式

【化4】

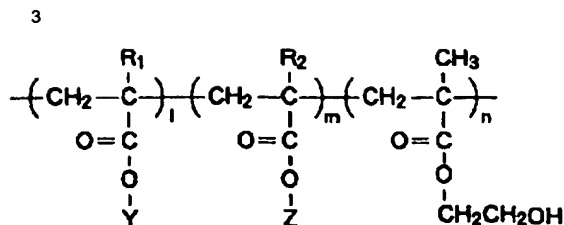


40

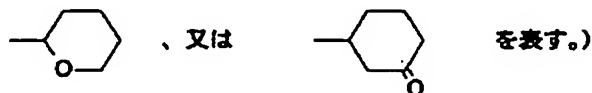
で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項7】 一般式

【化5】



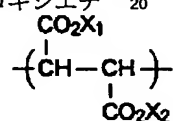
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



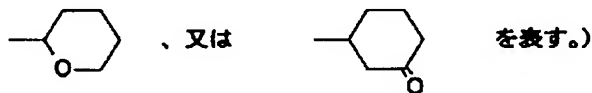
で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 に記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における前記メタクリル酸ヒドロキシエチ

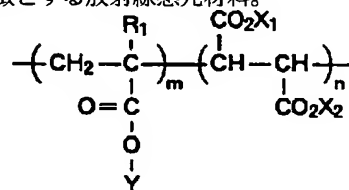


(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、

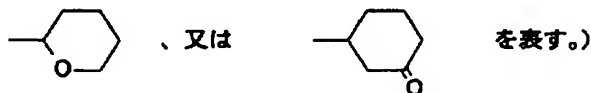


30

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

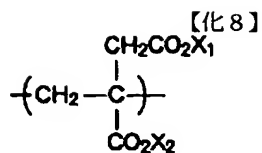
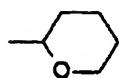


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

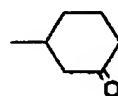


で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質 50 とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項11】 一般式

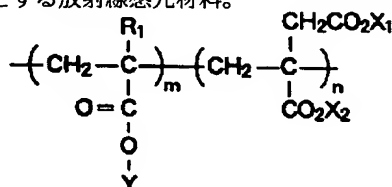
(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、

、又は

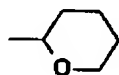


を表す。)

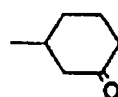
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項12】 一般式  
【化9】

(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

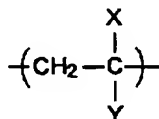


、又は



を表す。)

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項13】 一般式  
【化10】(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)

で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項14】 請求項13記載の放射線感光材料において、

前記共重合体が、 $t$ -ブチル基を有することを特徴とする放射線感光材料。

【請求項15】 請求項13記載の放射線感光材料にお

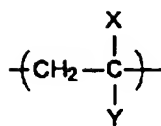
いて、

前記共重合体が、脂環族を有することを特徴とする放射線感光材料。

【請求項16】 請求項13記載の放射線感光材料において、

前記一般式

【化11】



(式中、X、Yのうち、少なくとも1つはニトリル基である)

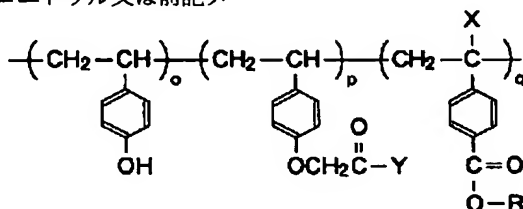
で示される構造が、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルであることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項17】 請求項16記載の放射線感光材料において、



前記共重合体における前記アクリロニトリル又は前記メ


タクリロニトリルが、10～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。



【請求項18】 一般式  
【化12】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

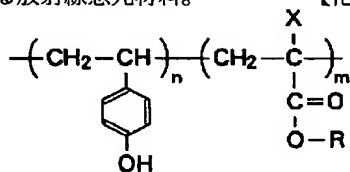
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される三元共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とを有することを特徴とする放射線感光材料。



【請求項19】 親水性基を含むレジストと、疎水性の化合物とを有することを特徴とする放射線感光材料。


【請求項20】 請求項19記載の放射線感光材料において、



前記親水性基を含むレジストは、一般式  
【化13】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

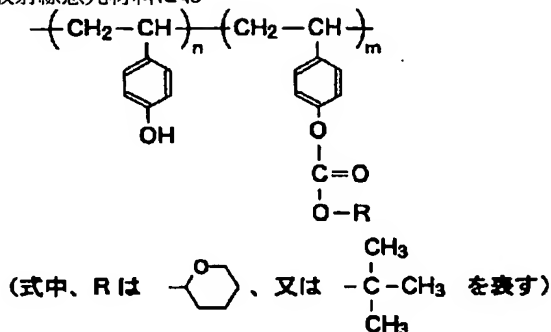
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される共重合体であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項21】 請求項20記載の放射線感光材料において、

前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、50～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 22】 請求項 19 記載の放射線感光材料にお



で示される共重合体であることを特徴とする放射線感光材料。

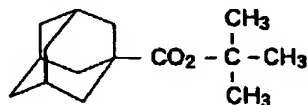
【請求項 23】 請求項 22 記載の放射線感光材料において、

前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、60～80mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 24】 請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記疎水性の化合物は、一般式

【化 15】

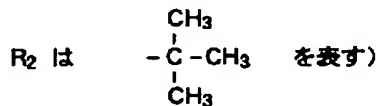
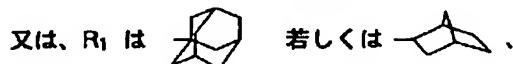
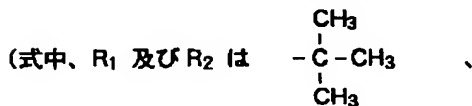
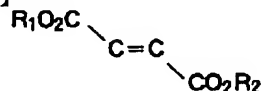


で示される物質であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 25】 請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記疎水性の化合物は、一般式

【化 16】



いて、

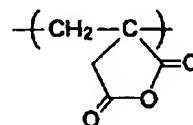
前記親水性基を含むレジストは、一般式

【化 14】

で示される物質であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 26】 一般式

【化 17】



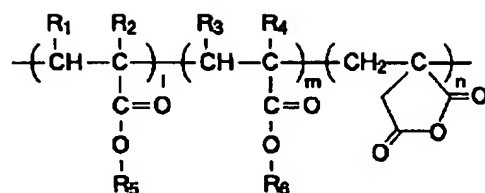
で示される無水イタコン酸と、酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体とを単位構造に含む共重合体と、

放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 27】 請求項 26 記載の放射線感光材料において、

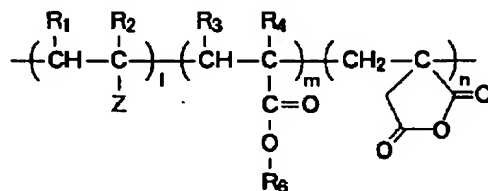
前記共重合体は、一般式

【化 18】

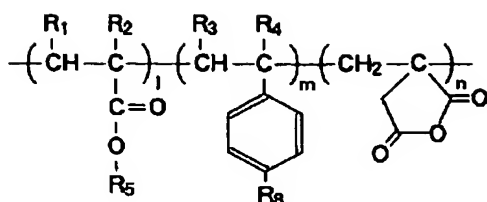


20

いて、



いて、



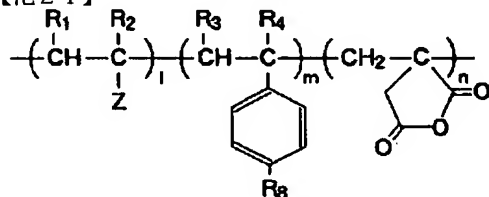
(式中、 $l$  は 0~95mol%、 $m$  は 1~95mol%、 $n$  は 5~50mol% ;  
 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_8$  ( $n=0-1$ ) を表し ;  
 $\text{R}_5$  は  $\text{C}_{1-5}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-5}$  の置換化アルキル基、脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;  
 $\text{R}_8$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、又は  $-\text{COOt-Amyl}$  を表す。)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 30】 請求項 26 記載の放射線感光材料において、

前記共重合体は、一般式

【化 21】



(式中、 $l$  は 0~95mol%、 $m$  は 1~95mol%、 $n$  は 5~50mol% ;  
 $\text{Z}$  はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、 $-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$  を表し ;  
 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_8$  ( $n=0-1$ ) を表し ;  
 $\text{R}_8$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、又は  $-\text{COOt-Amyl}$  を表す。)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 31】 請求項 26 乃至 30 のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記共重合体は、前記無水イタコン酸からなる単位構造を 5~50mol% の割合で含むことを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 32】 請求項 1 乃至 31 のいずれかに記載の

放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 33】 放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、

現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

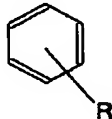
【請求項 34】 請求項 33 記載のパターン形成方法において、

前記現像液が、前記イソプロピルアルコールを 5vol%~95vol% 含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 35】 エステル部に脂環族を有するアクリル酸エステルユニット又はエステル部に脂環族を有するメタクリル酸エステルユニットと、エステル部に有極性構造をもつアクリル酸エステルユニット又はエステル部に有極性構造をもつメタクリル酸エステルユニットとを含むポリマを用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択



的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、



(式中、Rは3個以上の炭素原子からなるアルキル基を表す)

10

で示される芳香族系炭化水素であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項36】 請求項26乃至31のいずれかに記載の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項37】 請求項35又は36記載のパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、リモネン、1,5-シクロオクタジエン、1-デセン、 $\epsilon$ -ブチルシクロヘキサノール、 $p$ -シメン、又はドデシルベンゼンであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項38】 請求項35乃至37のいずれかに記載のパターン形成方法において、

前記炭化水素系ポリマは、オレフィン系ポリマ又はジエン系ポリマであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項39】 請求項36記載のパターン形成方法において、

前記有極性構造をもつ物質は、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水物構造、又はこれらの構造の一部の原子が、硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造を有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法に関する。近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、これと共に最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上にレジストで被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチング

前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、非芳香族系炭化水素又は一般式

【化22】

を行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ（写真食刻）技術の使用が必須である。そしてこれに使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い波長の短い遠紫外線や電子線、X線などが光源として使用されるようになってきた。

【0002】従って、特にエキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ）を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。

【0003】

【従来の技術】従来のレジストは、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが数多く開発されてきたが、これらの材料は芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性は優れているものの、KrFレーザの波長に対して透明性が低い。特にArFレーザの波長に対しては全く不透明である。このため、微細化に対応できるパターン精度を得ることができなかった。

【0004】他方、エキシマ光に対して透明なレジストとして、メタクリル酸 $\epsilon$ -ブチル重合体が提案されているが、このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。そのため、本発明者らは、芳香族環並の耐ドライエッチング性を有し、かつKrFレーザ及びArFレーザの波長に対して透明性をもつものとして、脂環族を用いた化学増幅型レジストを提示した。なお、脂環族としては、ノルボルネン、パーヒドロアントラセン、シクロヘキサン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、アダマンタン等が望ましい（特開平4-39665号参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の脂環共重合体を用いた化学増幅型レジストにおいては、耐ドライエッチング性を付与する脂環族が、その組成比の増加につれて、重合体の疎水性を高めると共に剛直性も増していく。このため、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースにしたレジスト並のドライエッチング耐性が得られる組成比、例えば脂環族を有する単位構造が50mol%以上の領域では、高い疎水性に加え、その硬さのために、触媒であるプロトン酸の拡散が妨げられ、増幅率が低下し、生成するカルボン酸量が減少し、

現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するという問題があった。

【0006】また、これらのレジストは密着性に乏しく、脂環族の導入によりレジスト膜が硬くなるため、レジスト膜にかかる歪みが大きくなって剥がれ易くなる。このため、安定性したパターン特性を得ることができないという問題があった。また、化学増幅型レジストに特有な問題として、露光から露光後ベーク（PEB）までの間に、露光によって発生した酸が大気中の汚染物質（アミン成分等）により中和、失活されるため、所望の10 パターンが形成できないという現象が生じる。その改善方法としては、レジスト膜上に保護膜を塗布するパターン形成方法が有効であることが知られている。この方法は、従来のレジストの大部分を占める、フェノールをベースポリマとするレジストに対しては非常に効果であった。しかし、非フェノール系で極性の低いポリマ、特に脂環族を含む疎水性のポリマをベースとするレジストに保護膜を適用する場合、両者の極性が類似しているため保護膜の塗布溶媒として従来使用されてきた芳香族炭10 化水素系の溶媒を用いると、レジスト膜そのものが溶解してしまい、保護膜の塗布が困難であるといった問題があった。

【0007】このため、汚染物質の影響を受けてパターンが解像できなかったり、所望のパターンサイズから大きくはずれるといった問題があった。本発明の目的は、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、密着性に優れた放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することにある。

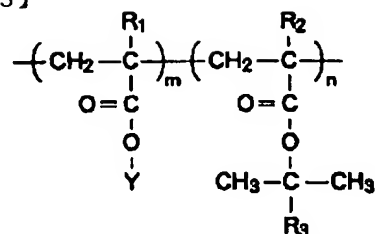
【0008】また、本発明の他の目的は、非フェノール系で極性の低いポリマにおいても保護膜を形成でき、安定性したパターン特性を得ることができるパターン形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、一般式

【0010】

【化23】



（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも1つは  $\text{H}$  である。

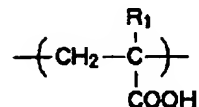
又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。）

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における脂環族を有する単位構造が、40～70mol%であることが好ましい。

【0011】また、上記課題は、一般式

【0012】

【化24】

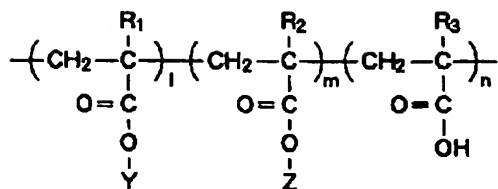


（式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。）

30 で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

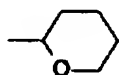
【0013】

【化25】

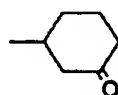


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、



、又は

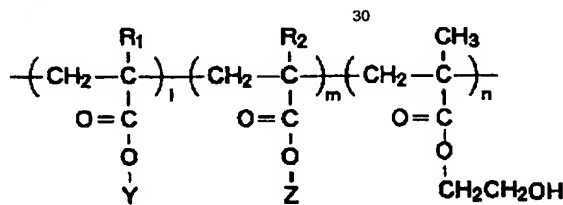


を表す。)

で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。ここで、酸によりアルカリ可溶性基を生じるとしては、エステル基として  $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、3-オキソシクロヘキシル基等、プロトン酸により離脱するものであれば使用できる。しかし、エキシマ光に対して透明である点から、ベンゼン環を含まないものが適当である。従って、 $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキシル基がより好ましい。

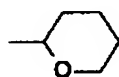
【0014】また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における前記カルボン酸を有する単位構造が、5mol%以上35mol%以下であることが望ましい。また、上記課題は、一般式

【0015】

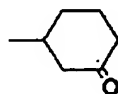


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



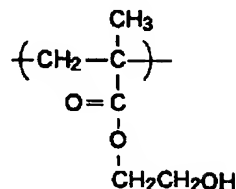
、又は



を表す。)

で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。ここで、酸によりアルカリ可溶性基を生じるとしては、エステル基として  $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、3-オ

【化26】



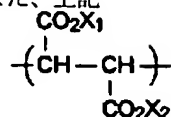
で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

【0016】

【化27】

キソシクロヘキシル基等、プロトン酸により離脱するものであれば使用できる。しかし、エキシマ光に対して透明である点から、ベンゼン環を含まないものが適当である。従って、 $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキシル基がより好ましい。

【0017】また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における前記メタクリル酸ヒドロキシエチルが、5mol%以上であることが望ましい。また、上記

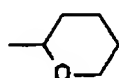


課題は、一般式

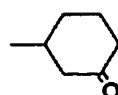
【0018】

【化28】

(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



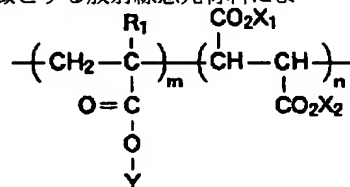
を表す。)

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ

って達成される。また、上記課題は、一般式

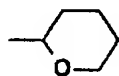
【0019】

【化29】

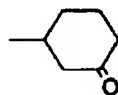


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



、又は

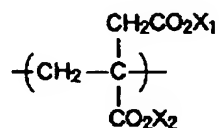


を表す。)

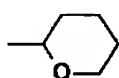
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

【0020】

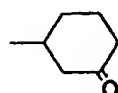
【化30】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ

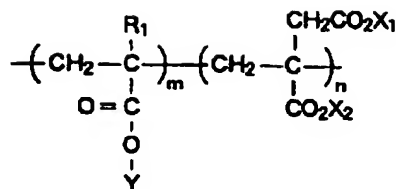
って達成される。また、上記課題は、一般式

【0021】

【化31】

23

24

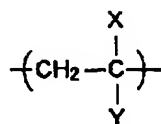


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達  
 成される。また、上記課題は、一般式

【0022】  
 【化32】

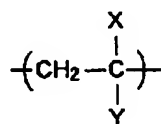


(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)

で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
 じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
 る物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ  
 って達成される。また、上記の放射線感光材料におい  
 て、前記共重合体が、 $\alpha$ -ブチル基を有することが望ま  
 しい。

【0023】また、上記の放射線感光材料において、前  
 記共重合体が、脂環族を有することが望ましい。また、  
 上記の放射線感光材料において、前記一般式

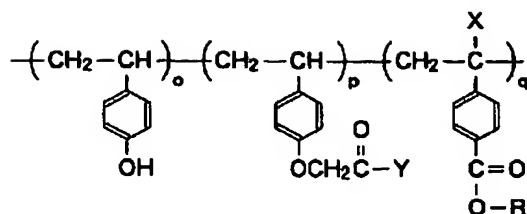
【0024】  
 【化33】





(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)


で示される構造が、アクリロニトリル又はメタクリロニ  
 トリルであることが望ましい。また、上記の放射線感光  
 材料において、前記共重合体における前記アクリロニ  
 トリル又は前記メタクリロニトリルが、10～70mol



%であることが望ましい。  
 【0025】また、一般式  
 【0026】  
 【化34】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

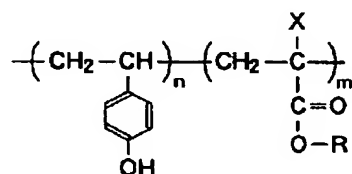
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される三元共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とを有することを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、親水性基を含むレジストと、疎水性の化合物とを有することを特徴とする放射線感光材料によって達成される。



【0027】また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストは、一般式


【0028】



【化35】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される共重合体であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、50～70mol%であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料にお

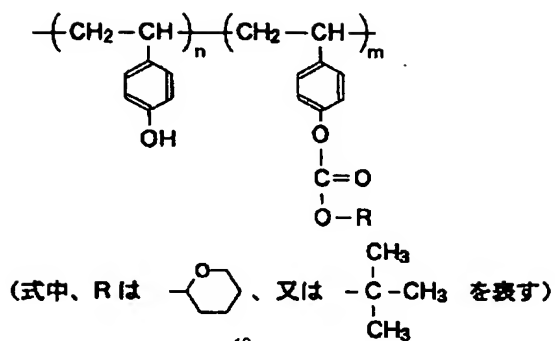
いて、前記親水性基を含むレジストは、一般式

【0029】

【化36】

27

28

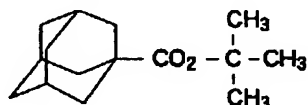


10

で示される共重合体であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、60～80mol%であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記疎水性の化合物は、一般式

【0030】

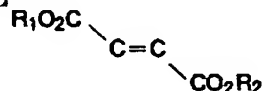
【化37】

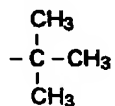




で示される物質であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記疎水性の化合物は、一般式

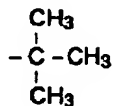
【0031】

【化38】



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は 、

又は、R<sub>1</sub> は  若しくは 、

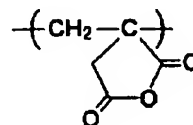
R<sub>2</sub> は  を表す)

30

で示される物質であることが望ましい。また、一般式

【0032】

【化39】



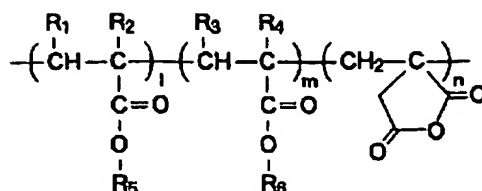
20 で示される無水イタコン酸と、酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体とを単位構造に含む共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0033】

【化40】

40

50



(式中、l は 0~60mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し ;

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキシシクロヘキシル基

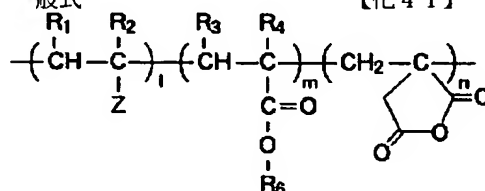
を表す)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材

【0034】

料において、前記共重合体は、一般式

【化41】



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

$-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$  を表し ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

$-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキシシクロヘキシル基を表し、

R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

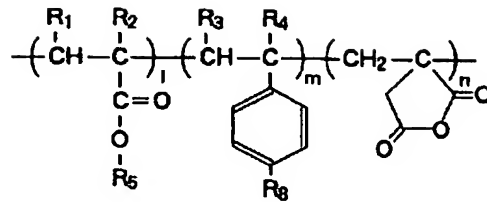
で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材

【0035】

料において、前記共重合体は、一般式

【化42】



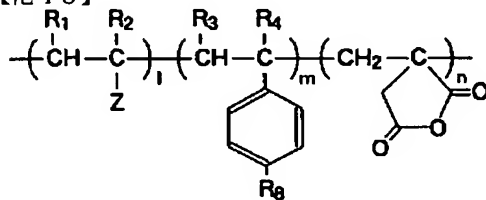


(式中、lは0～95mol%、mは1～95mol%、  
nは5～50mol% ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し ;  
R<sub>5</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、  
脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;  
R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0036】

【化43】



(式中、lは0～95mol%、mは1～95mol%、  
nは5～50mol% ;  
Zはベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、  
-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し ;  
R<sub>5</sub> は -OtBu、-OCOOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、前記無水イタコン酸からなる単位構造を5～50mol%の割合で含むことが望ましい。また、上記課題は、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行った後、前記被

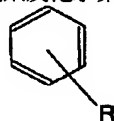
20 処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【0037】また、上記課題は、放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

30 【0038】このときの放射線感光材料としては、アダマンチル基やノボルニル基等の脂環族を含む単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなるものであることが望ましい。また、上記のパターン形成方法において、前記現像液が、前記イソプロピルアルコールを5vol%～95vol%含むことが望ましい。

40 【0039】また、エステル部に脂環族を有するアクリル酸エステルユニット又はエステル部に脂環族を有するメタクリル酸エステルユニットと、エステル部に有極性構造をもつアクリル酸エステルユニット又はエステル部に有極性構造をもつメタクリル酸エステルユニットとを含むポリマを用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記

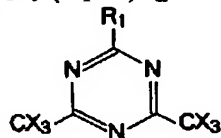
レジストを現像して所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、非芳香族系炭化水素又は



(式中、R は 3 個以上の炭素原子からなるアルキル基を表す)

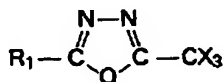
で示される芳香族系炭化水素であることを特徴とするパターン形成方法によって達成される。また、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【0041】また、上記のパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、リモネン、1, 5-シクロオクタジエン、1-デセ



(式中、R<sub>1</sub> は置換若しくは無置換のアリール又はアルケニル基を表し、X は Cl 又は Br を表す)

で示されるオキサアゾール誘導体、一般式  
【0044】



(式中、R<sub>1</sub> は CH<sub>3</sub>、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール又はアルケニル基を表し、X は Cl 又は Br を表す)

で示される s-トリアジン誘導体、一般式  
【0045】

一般式

【0040】

【化44】

ン、t-ブチルシクロヘキサン、p-シメン、又はドデシルベンゼンであることが望ましい。また、上記のパターン形成方法において、前記炭化水素系ポリマは、オレフィン系ポリマ又はジエン系ポリマであることが望ましい。

【0042】また、上記のパターン形成方法において、前記有極性構造をもつ物質は、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水物構造、又はこれらの構造の一部の原子が、硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造を有することが望ましい。尚、以上の放射線感光材料において用いた放射線照射により酸を生じる物質、即ち酸発生剤としては、一般式

【0043】

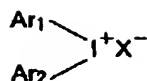
【化45】

【化46】

【化47】

35

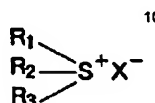
36



(式中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  はそれぞれ置換若しくは無置換の芳香族環を表し、  
 $\text{X}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、  
 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

で示されるヨードニウム塩、一般式  
 【0046】

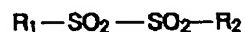
【化48】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ置換若しくは無置換のアルキル基、  
 又は芳香族環を表し、 $\text{X}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、  
 $\text{ClO}_4^-$ 、又は有機スルホン酸アニオンを表す)

で示されるスルホニウム塩、一般式  
 【0047】

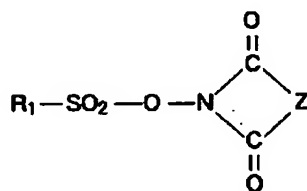
【化49】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ置換若しくは無置換の芳香族環  
 又は脂環族を表す)

で示されるジスルホン誘導体、一般式  
 【0048】

【化50】

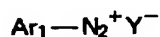


(式中、 $\text{R}_1$  は置換若しくは無置換のアルキル又はアリール基を表し、  
 $\text{Z}$  は置換若しくは無置換のアルキレン、アルケニレン、  
 又はアリール基を表す)

で示されるイミドスルホネート誘導体、又は一般式  
 【0049】  
 【化51】

【0051】

【化52】



40

(式中、 $\text{Ar}_1$  は置換若しくは無置換の芳香族環を表し、  
 $\text{Y}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、  
 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

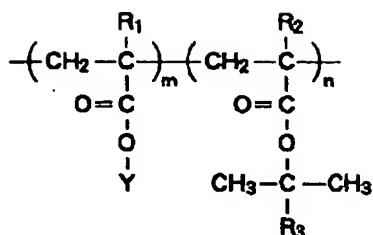
で示されるジアゾニウム塩を使用することが可能である。但し、これらに限定されるものではない。

【0050】

【作用】一般式

50

37



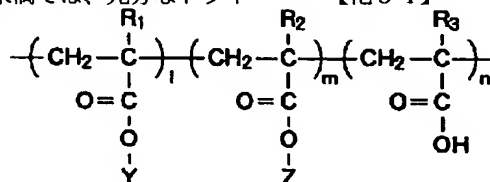
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも 1 つは  $\text{H}$  である。

又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。)

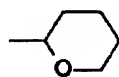
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、 $\alpha$  位である  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のいずれかが、嵩高く且つ疎水性の強いメチル基でなく、大きさが小さく且つ疎水性のより弱いプロトンであることから、共重合体の疎水性が小さくなると共に、その硬さが低減する。このため、現像液との馴染みが増し、浸透し易くなると共に、触媒であるプロトン酸の拡散も容易になり、カルボン酸が多く生成する。こうした理由により、現像が容易になり、感度が向上し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0052】ここで、この共重合体における脂環族を有する単位構造が 40~70mol% であることが好ましいは、この組成が 40mol% 未満では、充分なドライ

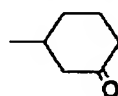


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料においては、その共重合体に疎水性の強い脂環族を含んでいるため、親水性基としてカルボン酸が重合体に導入されていることの効果は大きい。

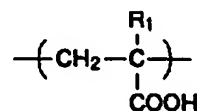
【0056】ここで、この共重合体におけるカルボン酸の導入量が、5mol% 以上 35mol% 以下であることが望ましいのは、5mol% 未満では、その効果が見られず、35mol% を超えると、未露光部までも溶解して、パターンニング不能となるからである。また、一般

38

エッチング耐性が得られず、また 70mol% を超えると、感光基である  $t$ -ブチルユニットが少ないためにパターンニング困難となるからである。また、一般式

【0053】

【化53】



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。)

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、親水性基として有効なカルボン酸が重合体に導入されていることにより、高感度化が可能となり、安定したパターンニング特性を得ることができる。即ち、カルボン酸が最初から共重合体に含まれていると、カルボン酸がアルカリ可溶性であるため、感光基が少量カルボン酸に代わっただけで、共重合体はアルカリ可溶性となる。このため、高感度を達成することができ、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0054】特に、一般式

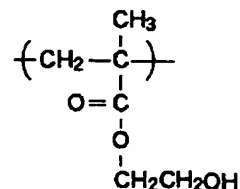
【0055】

【化54】

式

【0057】

【化55】



で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放

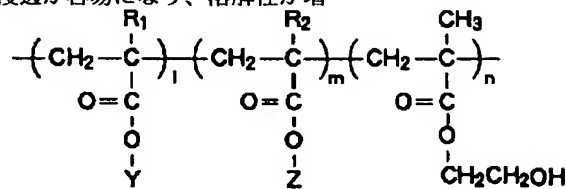
射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体に導入されていることにより、カルボン酸が導入されている場合と同様に、重合体の親水性が増し、現像液との馴染み易くなって浸透が容易になり、溶解性が増

大する。

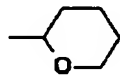
【0058】また、一般式

【0059】

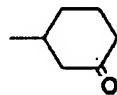
【化56】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



、又は

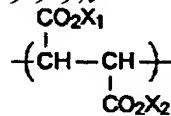


を表す。)

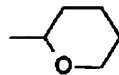
20

で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料においては、その共重合体に疎水性の強い脂環族を含んでいるため、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体に導入されていることの効果は大きい。

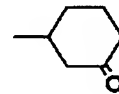
【0060】ここで、この共重合体におけるメタクリル



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料、及び一般式

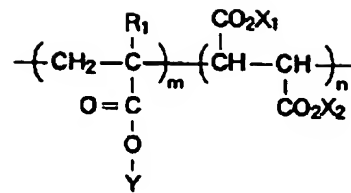
【0062】

【化58】

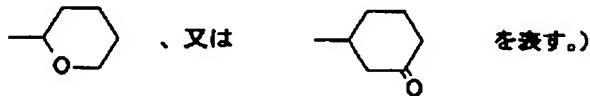
40

41

42

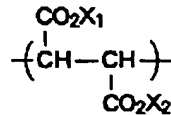


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

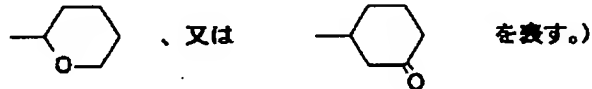


で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなる放射線感光材料は、いずれも

【0063】  
 【化59】

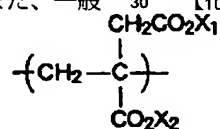


(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、

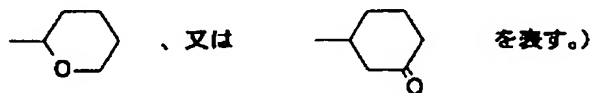


で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
 たり感光基の数が増加することにより、感度が向上  
 し、安定したパターンニング特性が得られる。また、一般

式  
 【0064】  
 【化60】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



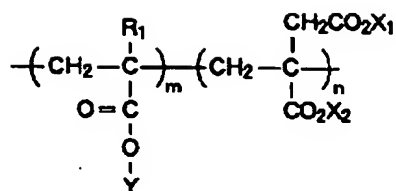
40

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じ  
 る単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる  
 物質とからなる放射線感光材料、及び一般式

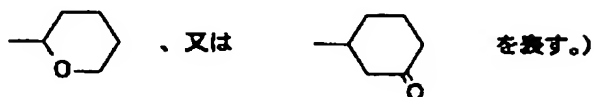
【0065】  
 【化61】

43

44



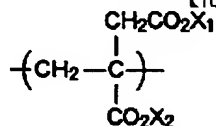
(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



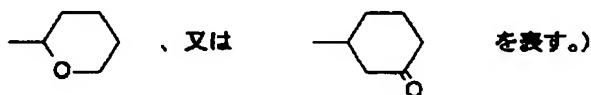
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなる放射線感光材料も、共に

【0066】

【化62】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
 たりの感光基の数が増加することにより、感度が向上  
 し、安定したパターンニング特性が得られる。更に、より  
 安定したパターンニング特性を得るには、密着性を改善す  
 ることも有効である。特に炭化水素であるアダマンチル  
 基や  $t$ -ブチル基があると、著しく密着性が低下する。

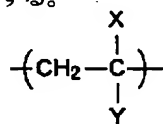
30

この原因としては、炭化水素からなる基の極性が小さく  
 て、基板との相互作用がないためであると考えられる。

【0067】従って、一般式

【0068】

【化63】



(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)

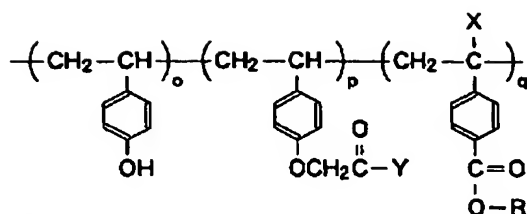
で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
 じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
 る物質とからなる放射線感光材料は、極性の強いニトリ  
 ル基が導入されているため、密着性が改善され、安定し  
 たパターンニング特性が得られる。

【0069】例えばニトリル基を含む単位構造がアクリ  
 ロニトリル又はメタクリロニトリルの場合、その導入量



が10～70mol%であることが望ましいとしたの  
 は、10mol%未満では、十分な密着性が得られず、  
 70mol%を越えると、感度が得られないからであ  
 る。また、一般式


【0070】



【化64】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

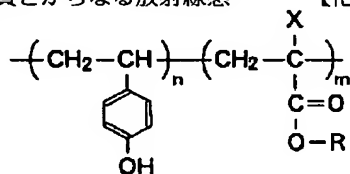
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される親水性基と疎水性の強い基（例えば、アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル）を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感



光材料、及び一般式


【0071】



【化65】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

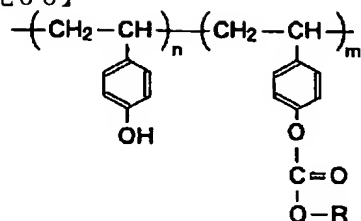
R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、


又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

又は

【0072】

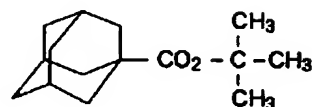
【化66】



(式中、Rは 、又は  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  を表す)

【0073】

【化67】



40

又は

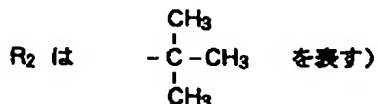
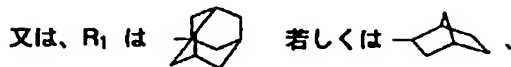
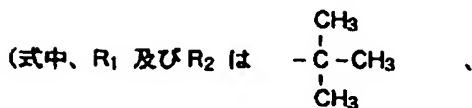
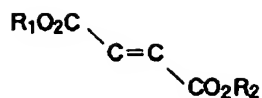
【0074】

【化68】

で示される親水性基を含む共重合体に、一般式



47



で示される疎水性の強い化合物を添加してなる放射線感光材料は、疎水性の強い基が露光からベークまでの環境中の汚染物（アミン等）による失活を抑止し、また、感光基が少量アルカリ可溶性の親水性基に変わっただけで高感度が達成できるので、特に疎水性の強い基を含むレ

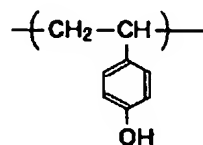
48

ジストの安定なパターンニングを行うことができる。

【0075】ここで、親水性基を含む共重合体は、構造式

【0076】

【化69】

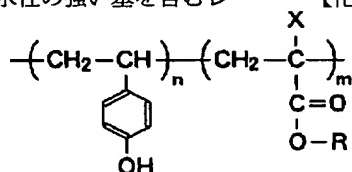


10

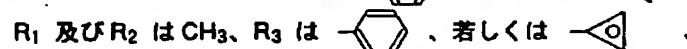
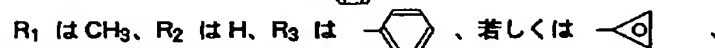
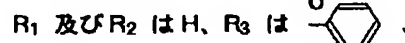
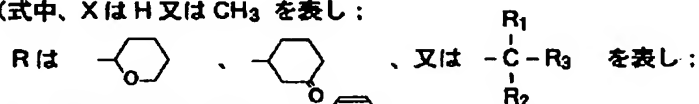
で示されるビニルフェノールの割合が多すぎると、現像液に対して可溶性となり、未露光部分も溶解してしまうためにパターンニング形成不能となり、一方、ビニルフェノールの割合が少なすぎるとレジストの抜けが悪くなるために安定してパターンニングを行えない。従って、構造式

【0077】

【化70】



(式中、 $X$  は  $H$  又は  $CH_3$  を表し：

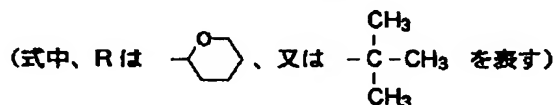
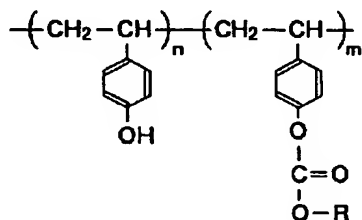


又は、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は  $CH_3$  を表す)

で示される親水性基を含む共重合体では、ビニルフェノールを 50～70mol% の範囲で導入することが望ましく、構造式

【0078】

【化71】



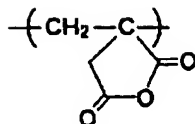
で示される親水性基を含む共重合体では、ビニルフェノールを 60～80mol% の範囲で導入することが望ま

しい。また、一般式

【0079】

50

【化 7 2】



で示される無水イタコン酸及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体を単位構造として有する共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料を用いることにより、密着性に優れたレジストを形成することができる。即ち、無水イタコン酸の強い極性のため、基板との密着性は著しく改善される。

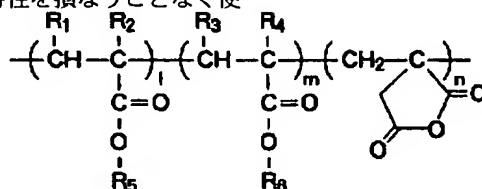
【0080】また、無水イタコン酸自体はアルカリに溶解性を示すため、パターンニング特性を損なうことなく使

用するためには、適度な量の導入が必要である。導入量は、ポリマ組成・構造により差はあるものの、5～50mol%が望ましい。5mol%未満では密着性を十分向上させることができず、50mol%を超える量を導入するとレジスト自体がアルカリ可溶性となり、未露光部分も溶解してしまうためパターンニング形成不能となるためである。

【0081】このようなアルカリ可溶性基の導入は、特に脂環族をベースにしたレジストにおいては、パターンの抜け性をよくする効果が著しく、パターンニング特性を良好なものとすることができる。なお、無水イタコン酸を含む共重合体の具体的な構造としては、一般式

【0082】

【化 7 3】



(式中、lは0～60mol%、mは10～95mol%、

nは5～50mol%；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し；

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し；

R<sub>6</sub> は、t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は3-オキシシクロヘキシル基を表す)

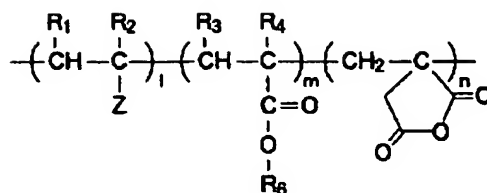
一般式

【0083】

【化 7 4】

51

52



(式中、 $l$ は1~95mol%、 $m$ は10~95mol%、

$n$ は5~50mol% ;

$Z$ はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

$-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は $-\text{OCOR}_7$ を表し ;

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、

$\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、ニトリル基、

$-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、

又は $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し ;

$\text{R}_6$  は $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は3-オキソシクロヘキシル基を表し、

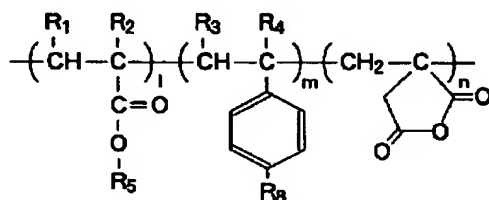
$\text{R}_7$  は $\text{C}_{1-5}$  のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

一般式

【0084】

【化75】



(式中、 $l$ は0~95mol%、 $m$ は1~95mol%、

$n$ は5~50mol% ;

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、

$\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、

又は $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し ;

$\text{R}_5$  は $\text{C}_{1-5}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-5}$  の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

$\text{R}_6$  は $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOOtBu}$ 、

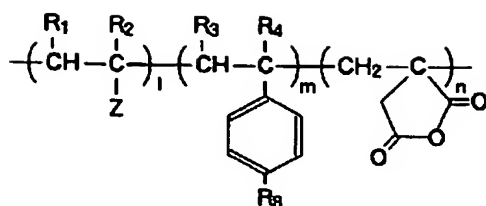
又は $-\text{COOt-Amyl}$ を表す。)

一般式

【0085】

【化76】

53



(式中、 $l$  は 0～95mol%、 $m$  は 1～95mol%、 $n$  は 5～50mol% ;  
 $Z$  はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、  
 $-OR_7$ 、 $-COR_7$ 、又は $-OCOR_7$ を表し ;  
 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、H、ハロゲン、  
 $C_{1-4}$  のアルキル基、 $C_{1-4}$  の置換化アルキル基、  
 ニトリル基、 $-(CH_2)_nCOOR_5$  ( $n=0-1$ )、  
 又は $-(CH_2)_nCOOR_6$  ( $n=0-1$ )を表し ;  
 $R_8$  は $-OtBu$ 、 $-OCOOtBu$ 、  
 又は $-COOt-Amyl$ を表す。)

等がある。ここで、いわゆる脂環族としては、アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ

[5. 2. 1. 0] デカン骨格等を一部に有する構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】また、酸によりアルカリ可溶性基を生じる基としては、 $t$ -ブチルエステル、 $t$ -アミルエステル、 $t$ -ブチルエーテル、 $t$ -BOC、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロピラニルエーテル、3-オキシシクロヘキシルエステル、ジメチルベンジルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0087】即ち、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、このレジストの被処理基板上への塗布、プリベーク、露光、ポストベーク、現像等を行うことにより、微細パターンを安定して形成することができる。また更に、より安定したパターンニング特性を得るには、現像液を改善することも必要である。化学増幅レジストには、環境中のアミン等の汚染によりプロトン酸が表層部で失活し、現像液に対して難溶化するという特有の問題がある。このため、表層部と内部との溶解度差を生じ、安定したパターンができない大きな要因になっている。特に炭化水素であるアダマンチル基や $t$ -ブチル基等の疎水性の強い基は、現像液への溶解を阻害する効果があり、表面不溶化の影響は大きい。

【0088】従って、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることにより、溶解性が著しく増大し、表層部と内部との溶解度差が小さくなるため、安定したパターンニングが可能となる。尚、添加するアルコールとしては、イソプロピルアルコールが最も効果があり、メタノールやエタノールでは、クラックを生じ、剥がれが目立った。また、この混合現像液

54

を用いることにより、感度は1桁以上上昇し、現像時にかかる歪みも小さくなるため、密着性も大幅に改善した。

【0089】また、この現像液が、イソプロピルアルコールを5vol%～95vol%含むことが望ましいとしたのは、5mol%未満では、感度が向上せず、95mol%を越えると、クラックやひび割れを生じ易いからである。また、脂環族を含むアクリル酸エステル構造又はメタクリル酸エステル構造をもつ材料と、エステル部に極性の高いユニットをもつアクリル酸エステル構造又はエステル部に極性の高いユニットをもつメタクリル酸エステル構造をもつ材料とを含む重合体は、ベースポリマの極性を高くなるので脂環族による非常に強い疎水性を和らげることができる。その結果、炭化水素系の保護膜との間に極性の差が生じるので、レジスト膜を溶解させることなく保護膜を塗布することができる。従って、これにより所望のサイズのパターンを形成することができる。

【0090】導入する極性の高い構造としては、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水化合物、又はこれらの構造の一部の原子が硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。極性構造を有する材料を導入する割合は、少なくとも1～50mol%程度必要であり、好ましくは20%以上必要である。

【0091】また、無水イタコン酸を含むレジストでは、無水イタコン酸の強い極性のため、疎水性の強い炭化水素基を含むにも係わらず、保護膜として従来不可能であった炭化水素系ポリマをレジスト上に塗布することが可能である。こうした保護膜をレジスト上に形成することにより、化学増幅型レジスト特有の問題であるPED (Post Exposure Delay) を防止することが可能となる。

【0092】また、保護膜の塗布溶媒としては、分子量の大きな炭化水素系の溶媒を用いることで、より確実に保護膜を塗布することが可能となった。塗布溶媒としては、あまり沸点の低いものではウェーハ上に保護膜を均一に塗布することが困難である。このため、沸点が100℃以上のものが好ましい。具体的には、リモネン、1, 5-シクロオクタジエン、1-デセン、 $t$ -ブチルシクロヘキサン、 $p$ -シメン、ドデシルベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0093】また、炭化水素ポリマとしては、オレフィン、ジエン等が挙げられるが、露光波長に対して透明で、前述の塗布溶媒に溶けるものであれば、これらに限定されるものではない。また、脂環族としては、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロ

[5. 2. 1. 0] デカン骨格をもつ構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

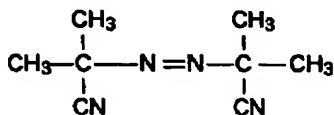
【0094】

## 【実施例】

【実施例 1】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸 *t*-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とし、重合開始剤として構造式

【0095】

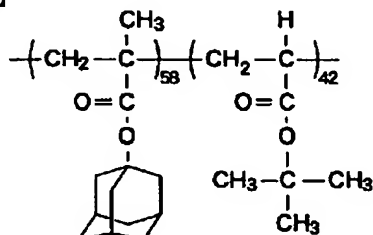
【化77】



で示される AIBN (アゾイソブチロニトリル) を 20 mol % 添加した。その後、温度 80 °C で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0096】

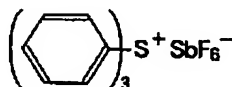
【化78】



で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 (Mw) 5100、分散度 (Mw/Mn) 1.43 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 126 °C であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0097】

【化79】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60 °C、100 秒間のプリベークを行った。

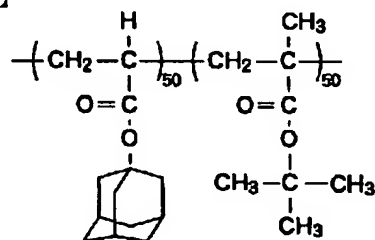
【0098】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパ (ニコン製、NA=0.45) で露光した後、温度 100 °C、60 秒間の PEB (Post Exposure Bake) を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 (東京応化製) を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 50 mJ / cm<sup>2</sup> であった。また解像力は照射線量 130 mJ / cm<sup>2</sup> で、0.45 μm 幅の L & S (line and space) パターンを示した。

【実施例 2】アクリル酸アダマンチルモノマとメタク

リル酸 *t*-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80 °C で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0099】

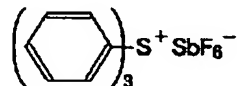
【化80】



で示される組成比 50 : 50、重量平均分子量 4180、分散度 1.59 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 94 °C であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0100】

【化81】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60 °C、100 秒間のプリベークを行った。

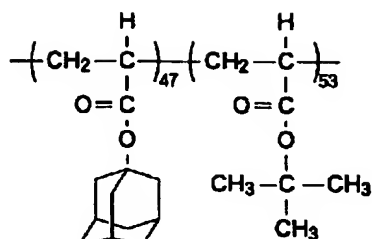
【0101】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100 °C、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 81 mJ / cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は 0.50 μm 幅の L & S パターンを示した。

【実施例 3】アクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸 *t*-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80 °C で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0102】

【化82】

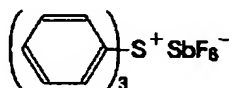
57



で示される組成比 47 : 53、重量平均分子量 4610、分散度 1.83 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 72℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0103】

【化83】



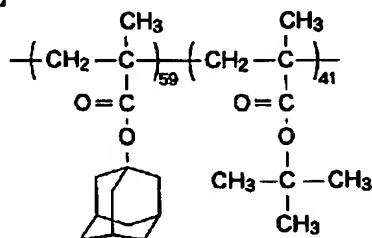
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0104】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 37 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.50 μm 幅の L & S パターンを示した。

【比較例 1】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol % のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0105】

【化84】



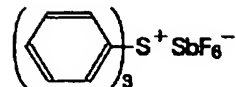
で示される組成比 59 : 41、重量平均分子量 3351、分散度 1.31 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかつ

58

た。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0106】

【化85】



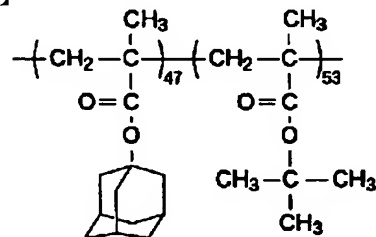
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0107】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このとき、現像は進まず、全くパターンを得ることはできなかった。

【比較例 2】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol % のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 5 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0108】

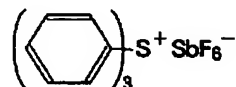
【化86】



で示される組成比 47 : 53、重量平均分子量 19000、分散度 1.51 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0109】

【化87】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100

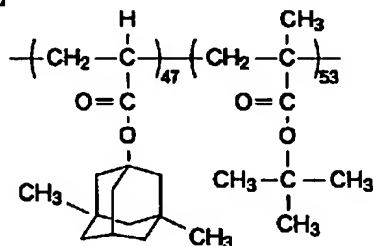
秒間のプリベークを行った。

【0110】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このとき、照射線量102mJ/cm<sup>2</sup>で残膜は10%程度に減少したが、更に高い露光量を与えても残膜は完全にはなくならなかった。

【実施例 4】アクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0111】

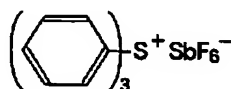
【化88】



で示される組成比47:53、重量平均分子量3650、分散度1.64の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると66℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0112】

【化89】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

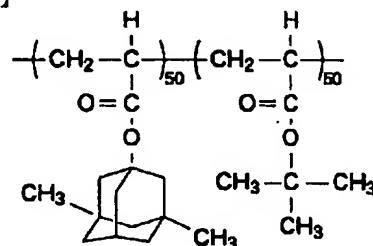
【0113】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは81mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.35μm幅のL&Sであった。

【実施例 5】アクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとアクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBN

BNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0114】

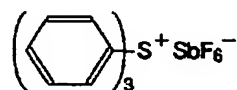
【化90】



で示される組成比50:50、重量平均分子量4050、分散度1.71の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると47℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0115】

【化91】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

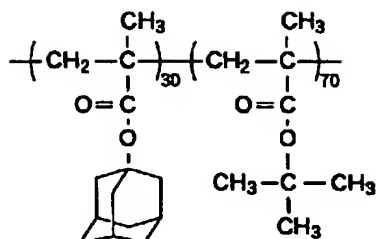
【0116】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは81mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.30μm幅のL&Sであった。

【比較例 3】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを3:7で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0117】

【化92】

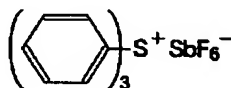
61



で示される組成比 30 : 70、重量平均分子量 8400、分散度 1.61 の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0118】

【化93】



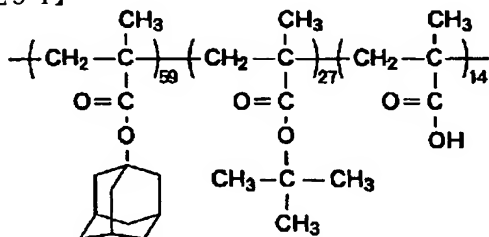
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0119】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 81 mJ/cm<sup>2</sup> であった。このとき残っていた最小解像パターンは 0.50 μm 幅の L & S であり、それ以下のパターンは剥がれてなかった。

【実施例 6】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとメタクリル酸とを 2 : 1 : 1 の割合で仕込み、0.5 mol/l の 1,4-ジオキサン (1,4-dioxane) 溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、n-ヘキサン (n-hexane) で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0120】

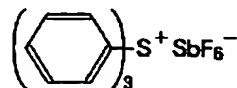
【化94】



62

で示される組成比 59 : 27 : 14、重量平均分子量 6242、分散度 2.14 の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【化95】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で 100 秒間のプリベークを行った。

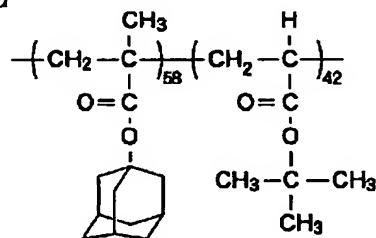
【0122】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 100 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.45 μm 幅の L & S パターンを示した。

【実施例 7】上記実施例 6 において得られた 1 μm の大きさのホールパターンのプロファイルを観察した結果、表面不溶化層は見られなかった。また、露光した後、45 分間放置して PEB を行った場合もパターンは形成されていた。

【比較例 4】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol/l のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0123】

【化96】



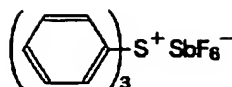
で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 5100、分散度 1.43 の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 126℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0124】

【化97】



63



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

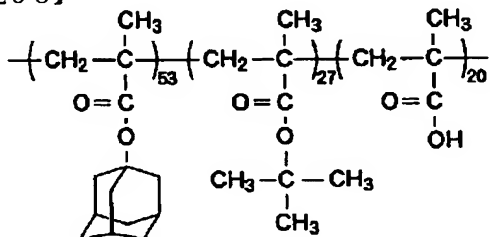
【0125】 10 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 50 mJ/cm<sup>2</sup> であり、0.45 μm 幅の L & S パターンを 130 mJ/cm<sup>2</sup> で解像した。1 μm のホールパターンのプロファイルは、表面不溶化層による「ひさし」を生じた。

【比較例 5】 上記比較例 4 において、また、露光後、45 分間放置して PEB を行ったところ、パターン上部の半分程度が表面不溶化層で覆われていた。そのため、パターンの形成ができなくなった。

【実施例 8】 メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとメタクリル酸とを 2:1:2 の割合で仕込み、0.5 mol/l の 1,4-ジオキサン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0126】

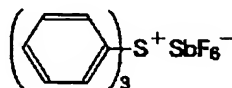
【化 9 8】



で示される組成比 53:27:20、重量平均分子量 4523、分散度 1.92 の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0127】

【化 9 9】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベーク

64

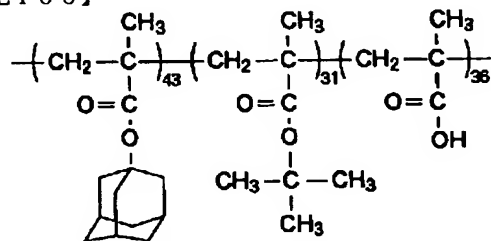
したノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 130℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0128】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を 20 倍量の純水で薄めた溶液に 90 秒間浸漬して現像し、更に純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 57 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.30 μm 幅の L & S パターンを示した。

【比較例 6】 メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとメタクリル酸とを 2:1:4 の割合で仕込み、0.5 mol/l の 1,4-ジオキサン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0129】

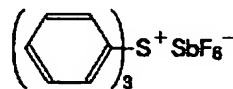
【化 10 0】



で示される組成比 43:31:36、重量平均分子量 4115、分散度 1.95 の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0130】

【化 10 1】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 130℃、100 秒間のプリベークを行った。

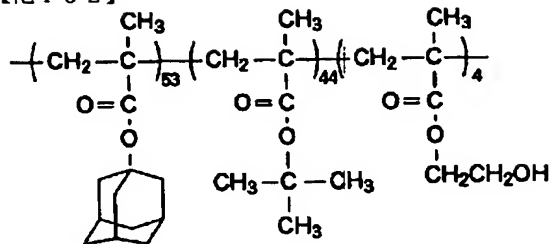
【0131】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を 20 倍量の純水で薄めた溶液に 90 秒間浸漬したところ、30 秒でレジスト膜が消失した。

【実施例 9】 構造式

【0132】

65

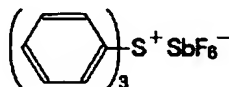
【化102】



で示される組成比53:44:4、重量平均分子量8800、分散度1.84のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチルメタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0133】

【化103】



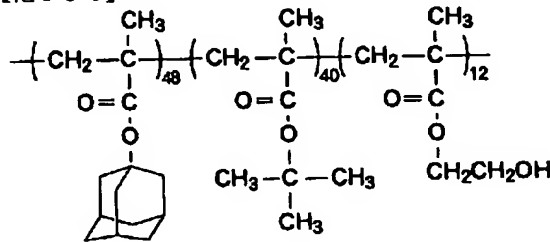
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをHMDS（ヘキサメチルジシラン）処理を施したSiウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

【0134】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロキッド）水溶液で現像した。このとき、照射線量110mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 10】 構造式

【0135】

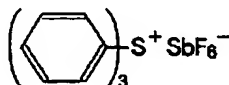
【化104】



で示される組成比48:40:12、重量平均分子量8400、分散度1.94のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチルメタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0136】

【化105】



66

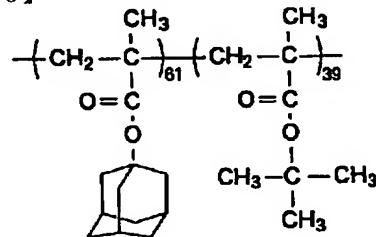
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをHMDS処理を施したSiウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

【0137】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量40mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 7】 構造式

【0138】

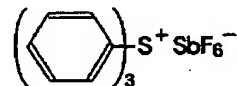
【化106】



で示される組成比61:39、重量平均分子量7900、分散度1.82のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0139】

【化107】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

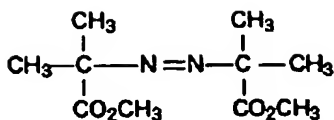
【0140】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量380mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。しかし、再現性はなかった。

【実施例 11】メタクリル酸アダマンチルモノマとイタコン酸ジt-ブチルモノマとを1:3で仕込み、重合開始剤として構造式

【0141】

【化108】

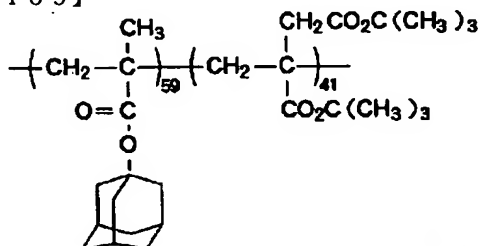
67



で示されるMAIB（ジメチル2、2-アゾイソビスブチレート）を20mol%添加した。その後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0142】

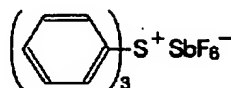
【化109】



で示される組成比59：41、重量平均分子量9357、分散度2.44の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0143】

【化110】



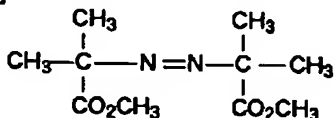
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0144】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは5.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、7mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを示した。

【比較例 8】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸ジテブチルモノマとを1：1で仕込み、重合開始剤として構造式

【0145】

【化111】



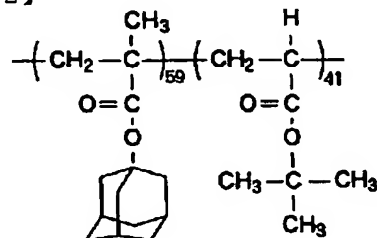
で示されるMAIBを20mol%添加した。その後、

68

トルエンを反応溶媒として、温度80℃で約8時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0146】

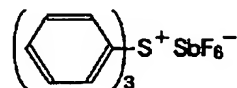
【化112】



で示される組成比59：41、重量平均分子量6061、分散度1.24の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0147】

【化113】



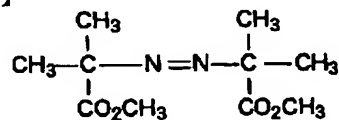
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0148】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは25.1mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、41mJ/cm<sup>2</sup>で0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 12】イタコン酸ジテブチルモノマに、重合開始剤として構造式

【0149】

【化114】

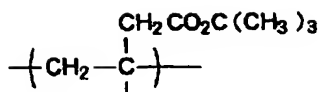


で示されるMAIBを20mol%添加した。その後、温度80℃で約9.5時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0150】

【化115】

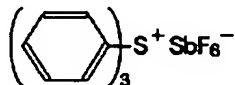
69



で示される重量平均分子量 6061、分散度 1.24 の重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0151】

【化116】



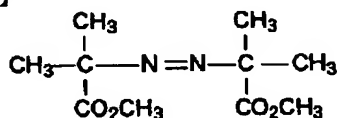
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法により HMD S 処理した Si ウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0152】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を Kr F エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー Eth は 7 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は、11 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.5 μm 幅の L & S パターンを示した。

【実施例 13】メタクリル酸アダマンチルモノマとフマル酸ジ t-ブチルモノマとを 1:3 で仕込み、重合開始剤として構造式

【0153】

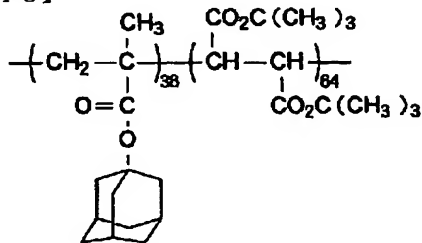
【化117】



で示される MAIB を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 2.5 時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0154】

【化118】



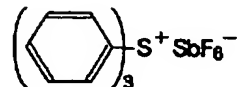
で示される組成比 36:64、重量平均分子量 22645、分散度 2.44 の共重合体を得られた。次に、こう

70

して合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0155】

【化119】



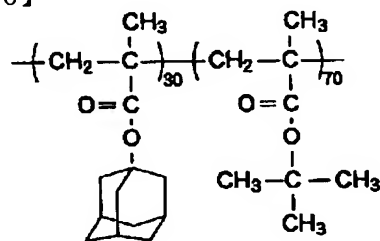
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法により HMD S 処理した Si ウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0156】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を Kr F エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー Eth は 5 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は、9 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.5 μm 幅の L & S パターンを示した。

【比較例 9】構造式

【0157】

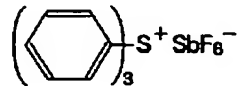
【化120】



で示される組成比 30:70、重量平均分子量 8400、分散度 1.61 のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸 t-ブチル共重合体に、重合開始剤として構造式

【0158】

【化121】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成した。

【0159】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を Kr F エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、2.38 % の

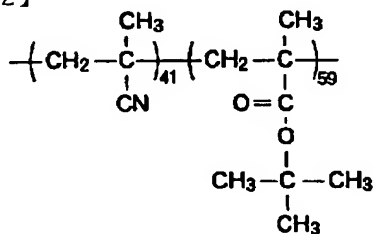
71

TMAH水溶液で現像した。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった。また、 $42 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で  $0.4 \mu\text{m}$  幅の L & S パターンを解像したが、再現性は得られなかった。

【実施例 14】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸  $t$ -ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、 $5 \text{ mol/l}$  の溶媒 1, 4-ジオキサンと  $1 \text{ mol}\%$  の重合開始剤 AIBN を添加した後、温度  $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水 = 2 : 1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0160】

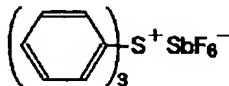
【化122】



で示される組成比 41 : 59、重量平均分子量 16400、分散度 1.77 の共重合体を得られた。この共重合体の透過率は、膜厚  $1 \mu\text{m}$  のとき、KrF レーザ波長において 98% であった。次に、この共重合体を 13 wt% のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に光酸発生剤として構造式

【0161】

【化123】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して 15 wt% 添加して、レジスト溶液とした。この溶液を HMD S 処理を施した Si ウェーハ上にスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度  $100^\circ\text{C}$ 、100 秒間のベークを行い、厚さ  $0.7 \mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。

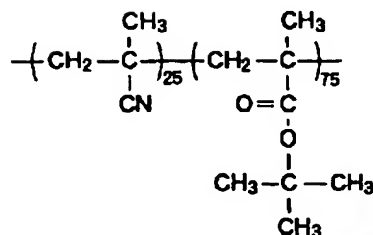
【0162】こうして得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度  $100^\circ\text{C}$ 、60 秒間の PEB を行った。続いて、2.38% の TMAH 水溶液に 60 秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量  $70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で、 $0.3 \mu\text{m}$  幅の L & S パターンを解像した。

【実施例 15】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸  $t$ -ブチルモノマとを 3 : 7 で仕込み、 $5 \text{ mol/l}$  の溶媒 1, 4-ジオキサンと  $1 \text{ mol}\%$  の重合開始剤 AIBN を添加した後、温度  $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水 = 2 : 1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0163】

【化124】

72

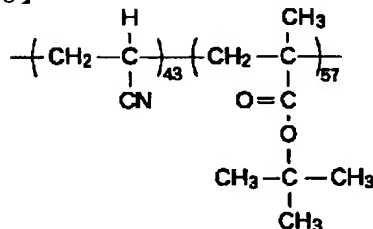


で示される組成比 25 : 75、重量平均分子量 18800、分散度 1.73 の共重合体を得られた。この共重合体の透過率は、膜厚  $1 \mu\text{m}$  のとき、KrF レーザ波長において 98% であった。次に、この共重合体を用いて、上記実施例 14 と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、 $0.35 \mu\text{m}$  幅の L & S パターンを解像した。

【実施例 16】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸  $t$ -ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、 $5 \text{ mol/l}$  の溶媒 1, 4-ジオキサンと  $1 \text{ mol}\%$  の重合開始剤 AIBN を添加した後、温度  $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水 = 2 : 1）で沈澱精製を行った。その結果、組成比 43 : 57、重量平均分子量 31800、分散度 1.53 の構造式

【0164】

【化125】

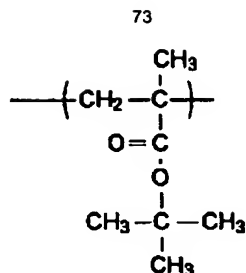


で示される組成比 43 : 57、重量平均分子量 31800、分散度 1.53 の共重合体を得られた。次に、この共重合体を用いて、上記実施例 14 と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、 $0.35 \mu\text{m}$  幅の L & S パターンを解像した。

【比較例 10】メタクリル酸  $t$ -ブチルモノマを、 $5 \text{ mol/l}$  の溶媒 1, 4-ジオキサンと  $1 \text{ mol}\%$  の重合開始剤 AIBN を添加した後、温度  $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水 = 2 : 1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0165】

【化126】

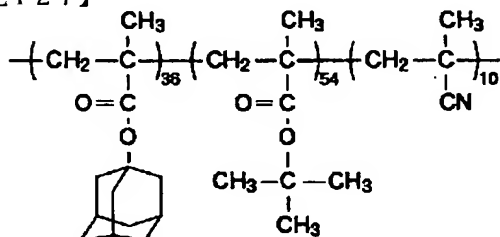


で示される重量平均分子量36000、分散度1.82のホモポリマが得られた。次に、この共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、1μm幅以下のL&Sパターンは剥がれを生じた。

【実施例 17】メタクリロニトリルとメタクリル酸ターブチル、更にメタクリル酸アダマンチルの3種のモノマとを1:2:1で仕込み、1mol/lの溶媒1, 4-ジオキサンと1mol%の重合開始剤AIBNを添加した後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0166】

【化127】



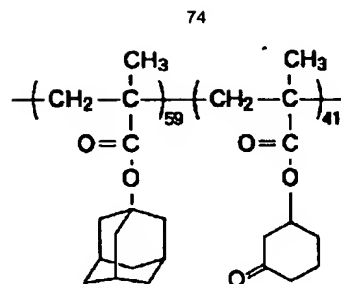
で示される組成比10:54:36、重量平均分子量5750、分散度1.21の三元共重合体を得られた。次に、この共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、照射線量250mJ/cm<sup>2</sup>で、0.7μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 11】組成比70:30のメタクリル酸ターブチルとメタクリル酸アダマンチルの共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、パターンは完全に剥がれてしまい、全く残らなかった。

【実施例 18】構造式

【0167】

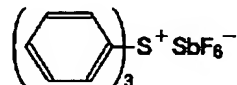
【化128】



で示される組成比41:59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0168】

【化129】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して15wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

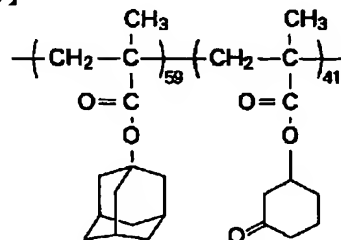
【0169】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比1:1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量26mJ/cm<sup>2</sup>で、0.25μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 12】上記実施例18と同様の工程によりPEBを行ったウェーハを、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像したところ、最小解像パターンは0.45μm幅のL&Sであった。

【実施例 19】構造式

【0170】

【化130】



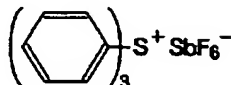
で示される組成比41:59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15

75

w t % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0171】

【化131】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して10wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をHMD S（ヘキサメチルジシラン）処理を施したS i ウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

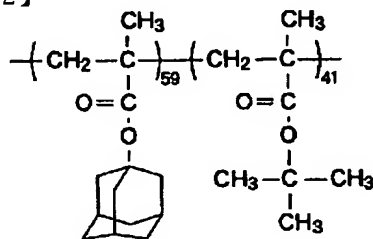
【0172】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をK r Fエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比4：1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量32mJ/cm<sup>2</sup>で、0.30μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 13】上記実施例19と同様の工程によりPEBを行ったウェーハを、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像したところ、1μm以下のパターンは全て剥がれてしまった。

【実施例 20】メタクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1：1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0173】

【化132】

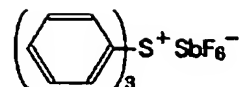


で示される組成比59：41、重量平均分子量3351、分散度1.31の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0174】

【化133】

76



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0175】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をK r Fエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比1：1で混合した混合液を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.30μm幅のL&Sであった。

【実施例 21】現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、NMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比3：1で混合した混合液を用いると、照射線量42mJ/cm<sup>2</sup>で、0.40μm幅のL&Sパターンを解像した。

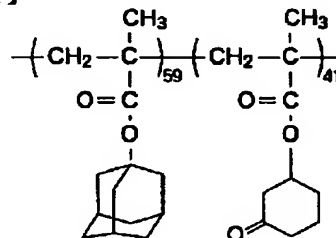
【実施例 22】現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、NMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比9：1で混合した混合液を用いると、照射線量98mJ/cm<sup>2</sup>で、0.40μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 14】現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、イソプロピルアルコールを用いたところ、パターンは剥がれてしまい、全く残っていなかった。

【実施例 23】構造式

【0176】

【化134】

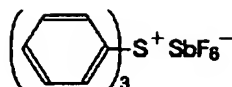


で示される組成比41：59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0177】

【化135】

77



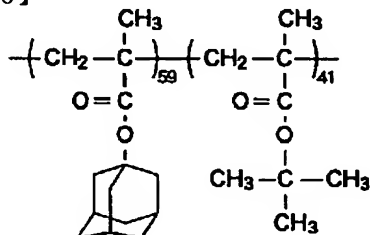
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して1wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

【0178】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比1:1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量88mJ/cm<sup>2</sup>で、0.35μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 15】構造式

【0179】

【化136】

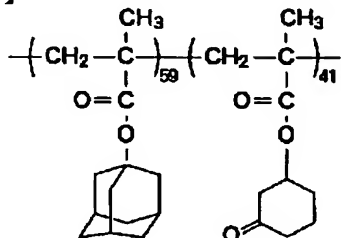


で示されるメタクリル酸アダマンチル-メタクリル酸t-ブチル共重合体を用いて、上記実施例23と同様の手順でパターン形成を行ったところ、パターンは全く得られなかった。

【実施例 24】構造式

【0180】

【化137】

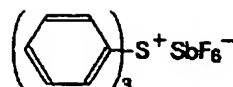


で示される組成比41:59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0181】

【化138】

78



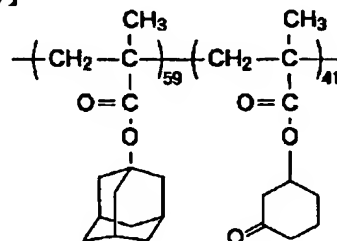
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して1wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

【0182】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパ(NA=0.55)で露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比1:1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量25mJ/cm<sup>2</sup>で、0.2μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 25】構造式

【0183】

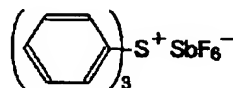
【化139】



で示される組成比41:59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0184】

【化140】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して2wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.4μmのレジスト膜を形成した。

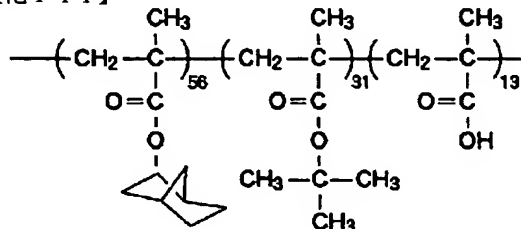
【0185】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパ(NA=0.55)で露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比1:1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量12mJ/cm<sup>2</sup>で、0.2μm幅のL&Sパターンを解像した。



【実施例 26】メタクリル酸2-ノルボルニルモノマと、メタクリル酸t-ブチルモノマと、メタクリル酸とを2:1:1で仕込み、0.5mol/lの溶媒1,4-ジオキサンと20mol%の重合開始剤AIBNを添加した後、温度80℃で約9時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0186】

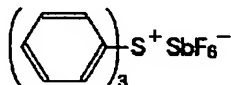
【化141】



で示される組成比56:31:13、重量平均分子量5833、分散度2.34の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0187】

【化142】



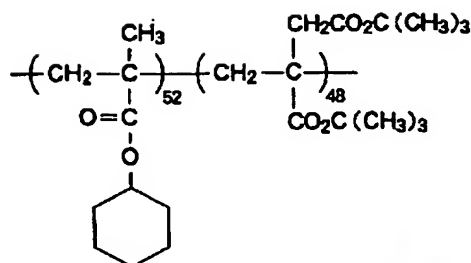
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0188】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは63mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は0.35μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 27】イタコン酸ジ-t-ブチルモノマと、メタクリル酸シクロヘキシルモノマとを3:1で仕込み、MAIBを20mol%添加した。その後、温度80℃で約10.5時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0189】

【化143】

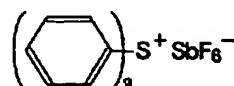


で示される組成比52:48、重量平均分子量692

3、分散度2.12の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0190】

【化144】



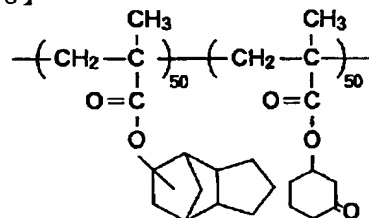
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりHMD S処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0191】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは9.52mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 28】構造式

【0192】

【化145】

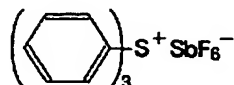


で示される組成比50:50、重量平均分子量13900、分散度1.41のメタクリル酸トリシクロ [5.

2.1.0<sup>2.6</sup>]デカニルとメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、構造式

【0193】

【化146】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオア

ンチモンをポリマに対して 10 wt % 添加して、レジスト溶液とした。この溶液を HMD S 処理を施した S i ウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100秒間のベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成した。

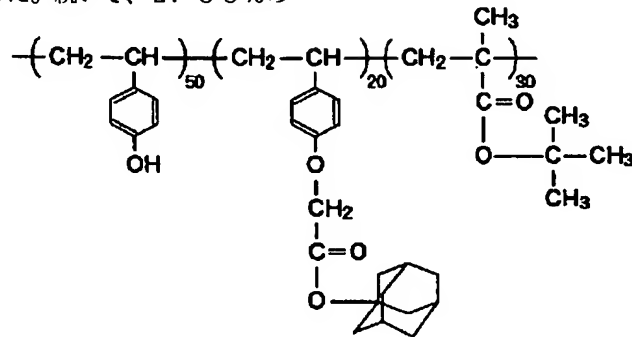
【0194】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を K r F エキシマステッパで露光した後、温度 150℃、60秒間の P E B を行った。続いて、2.38% の

TMAH 水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比 3:1 で混合した混合液に浸漬して現像した。その結果、照射線量 23 mJ / c m<sup>2</sup> で、0.45 μm 幅の L & S パターンを解像した。

【実施例 29】 構造式

【0195】

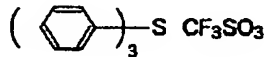
【化147】



で示される、組成比が 50:20:30 のビニルフェノール、アダマンチルオキシカルボニルメチル化スチレンと t e r t ブチルメタクリレートとの三元共重合体に、酸発生剤として、構造式

【0196】

【化148】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートと 5 wt % 添加して、18 wt % の乳酸エチル溶液とした。この溶液を S i ウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 110℃、90秒間のベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成し

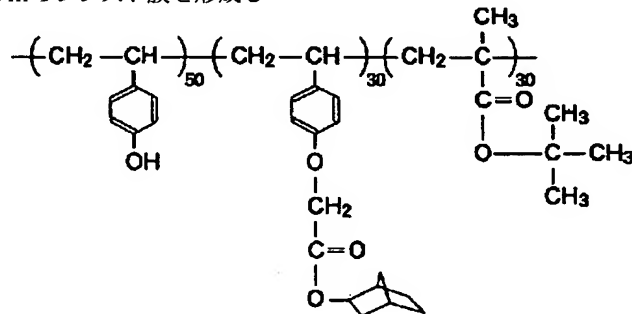
た。

【0197】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を K r F エキシマステッパで露光した後、温度 90℃、60秒間の P E B を行った。続いて、2.38% の TMAH 水溶液で 1 分間現像した。このとき、照射線量 26 mJ / c m<sup>2</sup> で、0.275 μm 幅の L & S パターンを解像した。露光後に 30 分間放置してから P E B を行った場合にも、同一照射線量で 0.275 μm 幅の L & S パターンを解像した。

【実施例 30】 構造式

【0198】

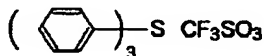
【化149】



で示される、組成比が 50:30:30 のビニルフェノール、ノルボルニルオキシカルボニルメチル化スチレンと t e r t ブチルメタクリレートとの三元共重合体に、酸発生剤として、構造式

【0199】

【化150】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートと 5 wt % 添加して、18 wt % の乳酸エチル溶液とした。この溶液を S i ウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 110℃、90秒間のベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成した。

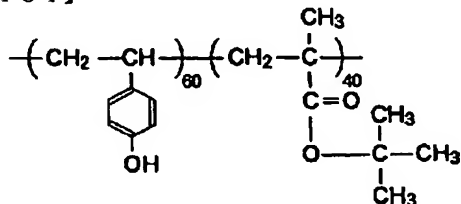
【0200】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を K r F エキシマステッパで露光した後、温度 90℃、

60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量22mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 31】 構造式

【0201】

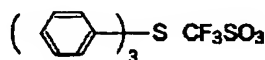
【化151】



で示される、組成比が60：40のビニルフェノールとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石油製）に、酸発生剤として、構造式

【0202】

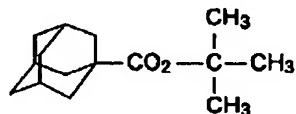
【化152】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートを示す5wt%、構造式

【0203】

【化153】



で示される1-アダマンタンカルボン酸t-ブチルをポリマと同wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

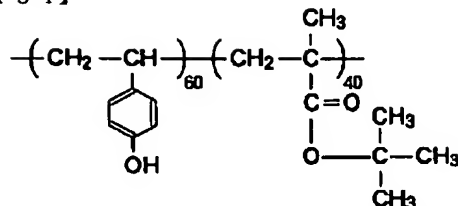
【0204】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量8.5mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【0205】また、露光直後にPEBを行ったときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は5.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にもほとんど変化がなかった。

【実施例 32】 構造式

【0206】

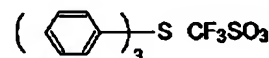
【化154】



で示される、組成比が60：40のビニルフェノールとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石油製）に、酸発生剤として、構造式

【0207】

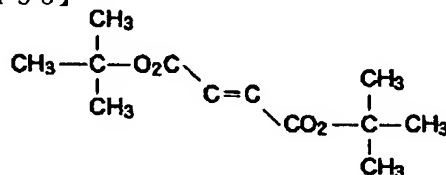
【化155】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートを示す5wt%、構造式

【0208】

【化156】



で示されるジ-tert-ブチルフマレートをポリマに対して30wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

【0209】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量12mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

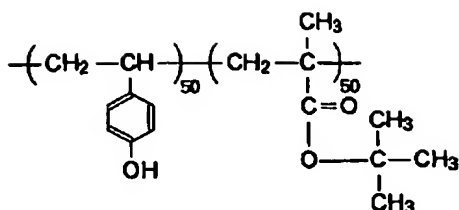
【0210】また、露光直後にPEBを行ったときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であり、露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にもほとんど変化がなかった。

【実施例 33】 構造式

【0211】

【化157】

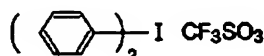
85



で示される、組成比が50：50のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石  
油製）に、酸発生剤として、構造式

【0212】

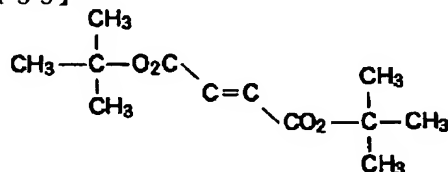
【化158】



で示されるジフェニルヨードニウムトリフレート を5w  
t %、構造式

【0213】

【化159】



で示されるジ-tert-ブチルフマレートをポリマに対して3  
0wt %添加して、18wt %の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0214】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量18  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行っ  
た場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&S  
パターンを解像した。

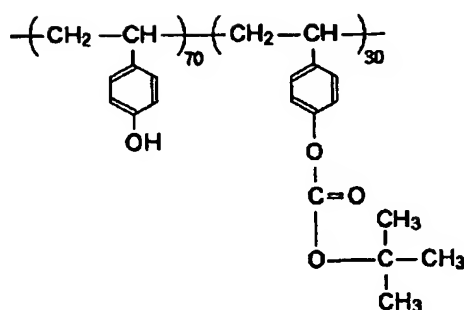
【0215】また、露光直後にPEBを行ったときの照  
射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であり、  
露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも  
ほとんど変化がなかった。

【実施例 34】構造式

【0216】

【化160】

86

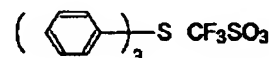


10

で示される、組成比が70：30のビニルフェノールと  
tert-ブトキシカルボニルオキシシチレンとの共重  
合体（丸善石油製）に、酸発生剤として、構造式

【0217】

【化161】

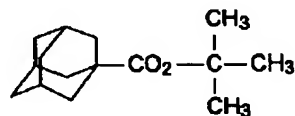


で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート を  
5wt %、構造式

20

【0218】

【化162】



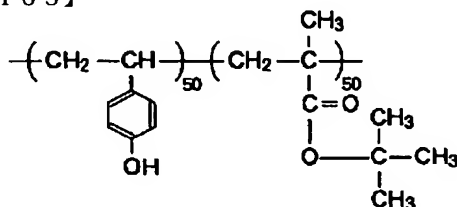
で示される1-アダムantanカルボン酸tert-ブチルをポ  
リマに対して20wt %添加して、18wt %の乳酸エ  
チル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコ  
ート法により塗布し、ホットプレート上で温度110  
℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジス  
ト膜を形成した。

【0219】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量35  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行っ  
た場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&S  
パターンを解像した。

【比較例 16】構造式

【0220】

【化163】



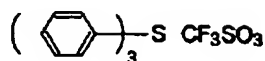
で示される、組成比が50：50のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石

50

油製)に、酸発生剤として、構造式

【0221】

【化164】



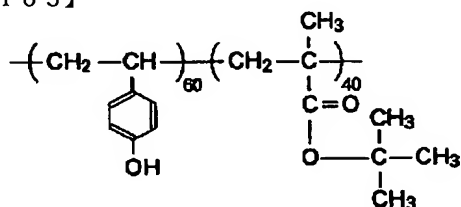
で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0222】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量13  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。しかし、露光後に5分間放置してから温度9  
0℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不溶  
化し、同一照射線量では0.275μm幅のL&Sパ  
ターンを解像できなかった。

【比較例 17】構造式

【0223】

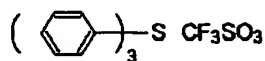
【化165】



で示される、組成比が60:40のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体(丸善石  
油製)に、酸発生剤として、構造式

【0224】

【化166】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0225】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量8m  
J/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像し  
た。しかし、露光後に10分間放置してから温度90  
℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不溶  
化し、同一照射線量では0.3μm幅のL&Sパ  
ターンを

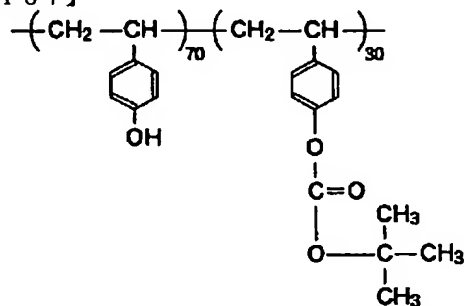
解像できなかった。

【0226】また、露光直後にPEBを行ったときの照  
射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は5.5mJ/cm<sup>2</sup>であ  
ったが、露光後に30分間放置してからPEBを行った  
場合にはE<sub>th</sub>は10mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【比較例 18】構造式

【0227】

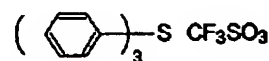
【化167】



で示される、組成比が70:30のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重  
合体(丸善石油製)に、酸発生剤として、構造式

【0228】

【化168】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

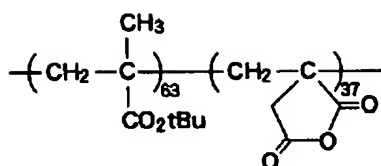
【0229】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量30  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。しかし、露光後に10分間放置してから温度  
90℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不  
溶化し、同一照射線量では0.275μm幅のL&Sパ  
ターンを解像できなかった。

【実施例 35】メタクリル酸t-ブチルモノマと、無  
水イタコン酸モノマを1:1で仕込み、2mol/lの  
1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてA  
IBNを5mol%添加した。この後、温度80℃で約  
10時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精  
製を行った。その結果、構造式

【0230】

【化169】

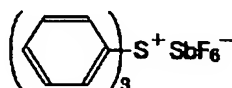
89



で示される組成比63:37、重量平均分子量6500、分散度2.23の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0231】

【化170】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

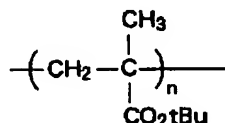
【0232】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3と水の溶液（体積比、NMD-3：水=1：5）を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、30mJ/cm<sup>2</sup>で0.275μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【0233】現像液として、NMD-3と水の体積比が1：5の溶液の代わりに、NMD-3と水の体積比が1：10の溶液、又はNMD-3と水の体積比が1：20の溶液を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【比較例 19】メタクリル酸t-ブチルモノマを2mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを5mol%添加した。この後、温度80℃で約10時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=3：1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0234】

【化171】

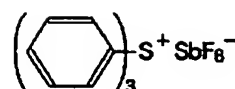


で示される重量平均分子量10097、分散度1.88の重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0235】

【化172】

90



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

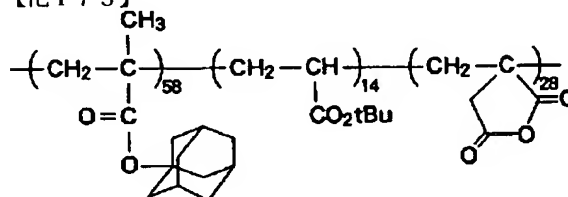
【0236】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は56mJ/cm<sup>2</sup>で0.35μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、それ以下のL&Sパターンは剥がれて消失していた。

【0237】現像液として、NMD-3の代わりに、NMD-3と水の体積比が1：5の溶液を用いた場合には、照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は16.1mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は56mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、それ以下のL&Sパターンは剥がれて消失していた。

【実施例 36】メタクリル酸アダマンチルモノマと、アクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4：2：4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0238】

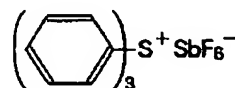
【化173】



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0239】

【化174】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温

度 100℃、100秒間のプリベークを行った。

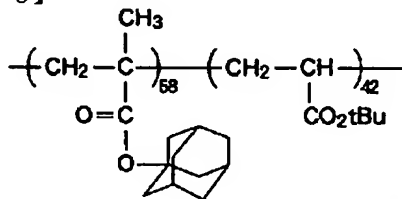
【0240】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【0241】また、PEBを100℃、60秒間とし、現像液としてNMD-3の代わりに、NMD-3とイソプロピルアルコールの体積比が5:1の溶液を用いた場合には、照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は25.5mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、44mJ/cm<sup>2</sup>で0.275μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【比較例 20】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸t-ブチルモノマを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0242】

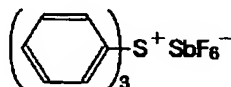
【化175】



で示される組成比58:42、重量平均分子量5100、分散度1.43の重合体を得られた。このポリマのガラス転位温度は熱分析によると126℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0243】

【化176】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

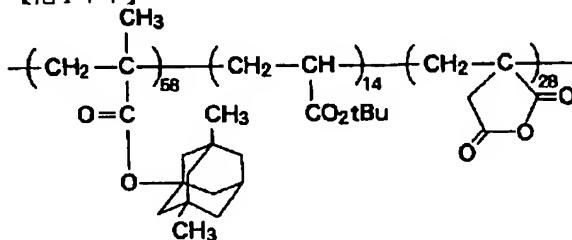
【0244】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は50mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は1

30mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、パターン間の残りが目立ち、パターンの剥がれ、倒れもみられた。

【実施例 37】メタクリル酸ジメチルアダマンチルと、アクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0245】

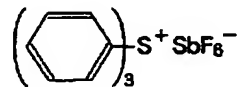
【化177】



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0246】

【化178】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

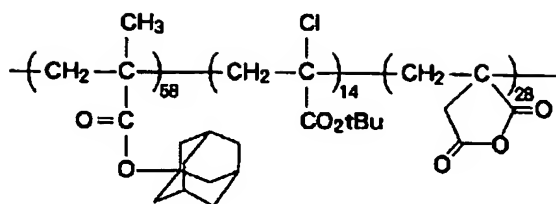
【0247】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 38】メタクリル酸アダマンチルモノマと、αクロロアクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0248】

【化179】

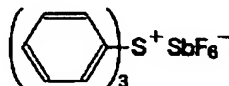
93



で示される組成比 58 : 14 : 28、重量平均分子量 13000、分散度 1.81 の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0249】

【化180】



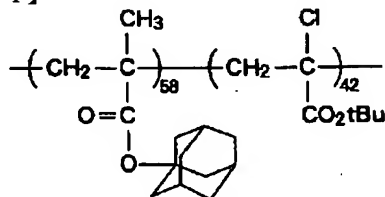
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0250】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステップで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 17 mJ/cm<sup>2</sup> であった。解像力は、50 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.25 μm 幅の L & S パターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

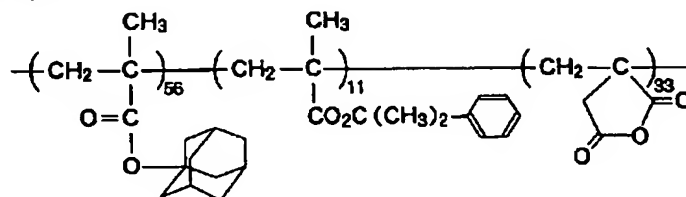
【比較例 21】メタクリル酸アダマンチルモノマと α クロロアクリル酸 t-ブチルモノマを 1 : 1 で仕込み、5 mol/l のトルエン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0251】

【化181】



40

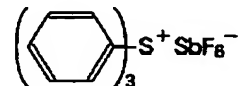


で示される組成比 56 : 11 : 33、重量平均分子量 16000、分散度 1.91 の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 5100、分散度 1.43 の重合体が得られた。このポリマのガラス転位温度は熱分析によると 126℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0252】

【化182】



10 で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0253】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステップで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。この場合、パターンの剥がれがひどく、最小解像パターンは 0.5 μm 幅の L & S パターンであった。

【実施例 39】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸ジメチルベンジルモノマと、無水イタコン酸モノマを 4 : 2 : 4 で仕込み、1 mol/l の 1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 10 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0254】

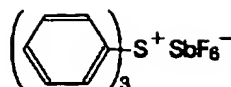
【化183】

【0255】

【化184】

50





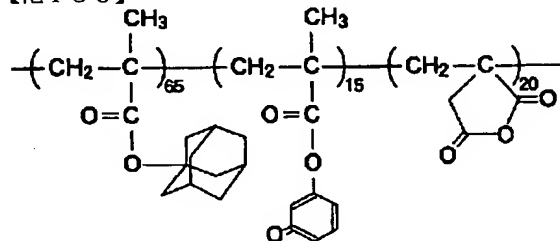
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 $\mu$ m厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

【0256】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $8\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。解像力は、 $23\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.275\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 40】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸3-オキソシクロヘキシルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0257】

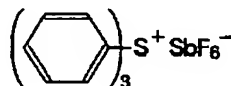
【化 1 8 5】



で示される組成比 65 : 15 : 20、重量平均分子量 13200、分散度 1.92 の三元共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0258】

【化 1 8 6】



で示されるトリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 $\mu$ m厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

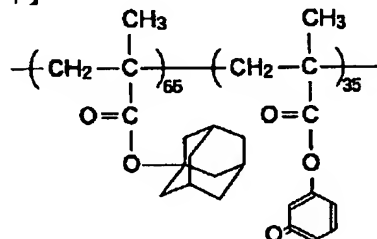
【0259】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステツパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶

液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $19.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった。解像力は、 $54 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で  $0.25 \mu\text{m}$  幅のL & Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

〔比較例 22〕メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸3-オキソヘキシルモノマを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0 2 6 0】

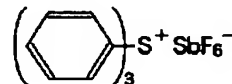
【化187】



で示される組成比 65 : 35、重量平均分子量 14400、分散度 1.53 の重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0261】

【化 1 8 8】



で示されるトリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 $\mu$ m厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

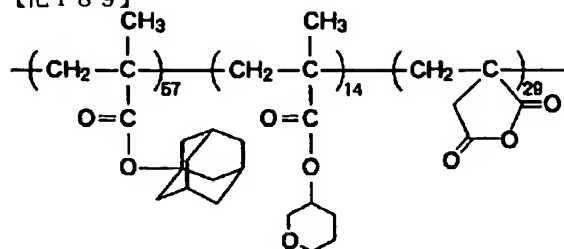
【0262】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をK<sub>r</sub>Fエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は60.2mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は208mJ/cm<sup>2</sup>で0.4μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、パターンの剥がれが激しかった。

【実施例 41】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸テトラヒドロピラニルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

97

【0263】

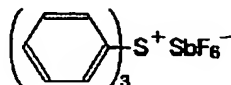
【化189】



で示される組成比 57 : 14 : 29、重量平均分子量 36200、分散度 2.14 の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0264】

【化190】



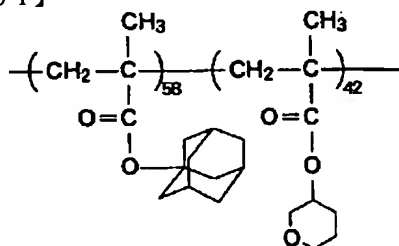
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0265】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 42.2 mJ/cm<sup>2</sup> であった。解像力は、114 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.30 μm 幅の L & S パターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【比較例 23】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸テトラヒドロピラニルモノマを 1 : 1 で仕込み、5 mol/l のトルエン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0266】

【化191】



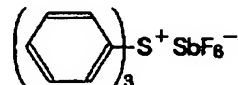
で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 2300

98

0、分散度 1.90 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0267】

【化192】



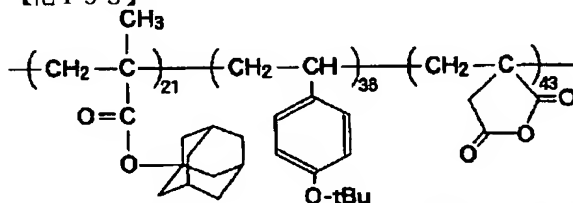
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0268】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。しかし、パターンを形成することはできなかった。

【実施例 42】メタクリル酸アダマンチルモノマと、  
10 t-ブトキシシチレンモノマと、無水イタコン酸モノマを 4 : 2 : 4 で仕込み、1 mol/l の 1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 10 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0269】

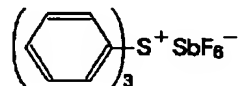
【化193】



で示される組成比 21 : 36 : 43、重量平均分子量 8200、分散度 1.95 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0270】

【化194】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0271】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 3

40

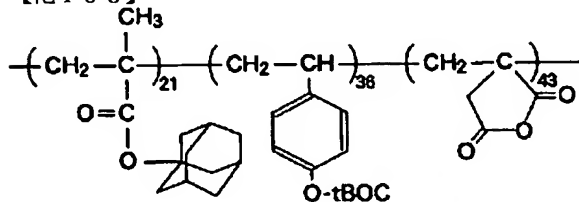
50

0秒間リンスした。このとき、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 43】メタクリル酸アダマンチルモノマと、*t*-BOCスチレンモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0272】

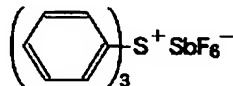
【化195】



で示される組成比21:36:43、重量平均分子量8200、分散度1.95の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0273】

【化196】



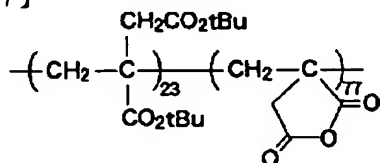
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0274】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このとき、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 44】無水イタコン酸モノマと、イタコン酸ジ-*t*-ブチルモノマを2:3で仕込み、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾイソビスブチラートを20mol%添加した。この後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0275】

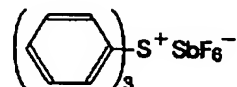
【化197】



で示される組成比23:77、重量平均分子量6357、分散度2.34の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0276】

【化198】



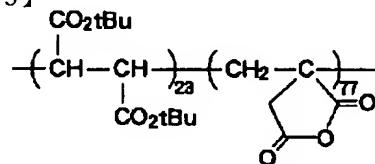
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0277】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは12.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、38mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 45】無水イタコン酸モノマと、フマル酸ジ-*t*-ブチルモノマを2:3で仕込み、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾイソビスブチラートを20mol%添加した。この後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0278】

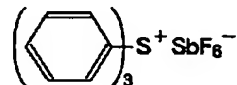
【化199】



で示される組成比23:77、重量平均分子量6357、分散度2.34の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0279】

【化200】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0280】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100

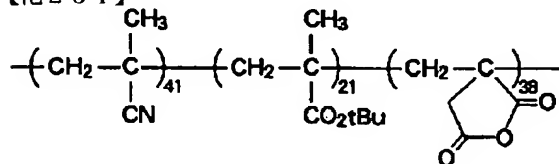
101

℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は12.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、38mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 46】メタクリロニトリルモノマと、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、5mol/lの1,4-ジオキサン溶液と1mol%の重合開始剤AIBNを加え、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、 $n$ -ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0281】

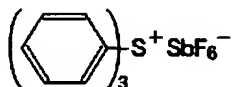
【化201】



で示される組成比41:21:38、重量平均分子量26400、分散度1.87の三元共重合体を得られた。次に、この重合体を13wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に酸発生剤として構造式

【0282】

【化202】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して15wt%添加してレジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に塗布した後、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚の薄膜を形成した。

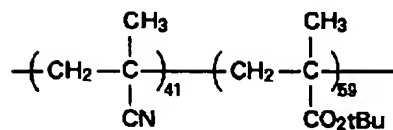
【0283】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で60秒間現像した。その結果、照射線量41mJ/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 24】メタクリロニトリルモノマと、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lの1,4-ジオキサン溶液と1mol%の重合開始剤AIBNを加え、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の混合溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0284】

【化203】

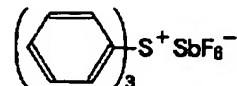
102



で示される組成比41:59、重量平均分子量16400、分散度1.77の共重合体を得られた。次に、この重合体を13wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に酸発生剤とし構造式

【0285】

【化204】



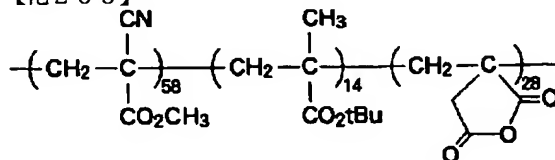
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して15wt%添加してレジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に塗布した後、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚の薄膜を形成した。

【0286】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で60秒間現像した。その結果、照射線量70mJ/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像できたが、メタクリロニトリルがない場合（比較例19）に比べて感度が低下した。

【実施例 47】 $\alpha$ -シアノアクリル酸メチルモノマと、アクリル酸 $\alpha$ -ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0287】

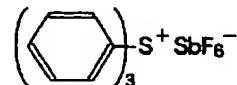
【化205】



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

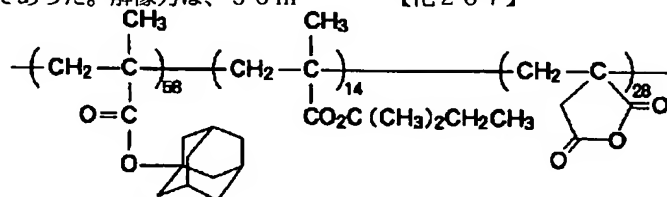
【0288】

【化206】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

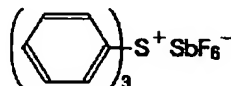
【0289】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステツパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50m



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0291】

【化208】



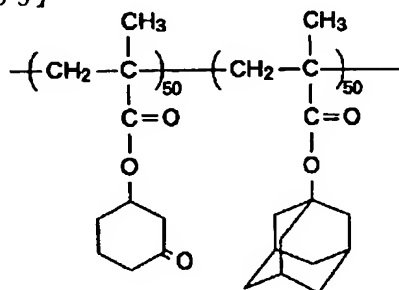
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0292】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステツパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 49】 構造式

【0293】

【化209】



J/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 48】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸t-アミルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0290】

【化207】

で示される、組成比50:50からなるメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

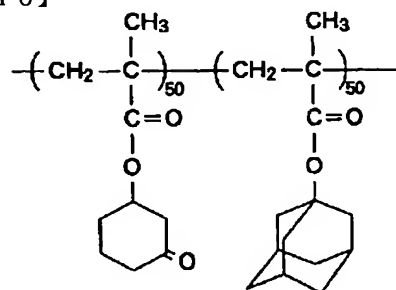
【0294】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上にt-ブチルシクロヘキサノールに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2μm厚の保護膜を形成した。

【0295】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステツパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。この後、ウェーハ上にシクロヘキサノールをスピコートし、保護膜の剥離を行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量210mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 25】 構造式

【0296】

【化210】



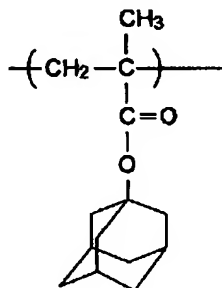
で示される、組成比 50 : 50 からなるメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチルとの共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0297】次に、HMDS 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上にヘプタンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、溶液がウェーハ面上に均一に広がらず、保護膜を塗布することができなかった。

【比較例 26】構造式

【0298】

【化 211】



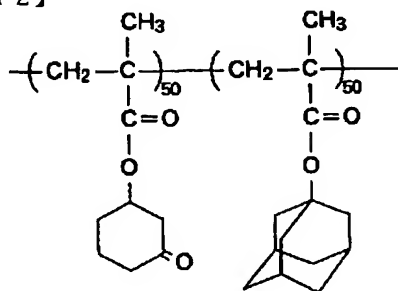
で示される、ポリメタクリル酸アダマンチルを 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とした。次に、HMDS 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。

【0299】このウェーハ上に t-ブチルシクロヘキサンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、ポリメタクリル酸アダマンチルの薄膜は溶解してしまった。

【比較例 27】構造式

【0300】

【化 212】



で示される、組成比 50 : 50 からなるメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチル

との共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

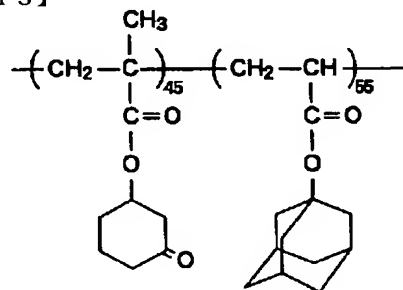
【0301】次に、HMDS 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に保護膜を塗布せずに、KrF エキシマステッパで露光した後、温度 150℃、60 秒間の PEB を行った。

【0302】続いて、2.38% の TMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロキシド) 水溶液で現像した。その結果、レジスト表面に不溶化層が発生し、照射線量 300 mJ / cm<sup>2</sup> でもパターンを解像することができなかった。

【実施例 50】構造式

【0303】

【化 213】

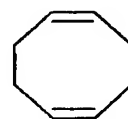


で示される、組成比 45 : 55 からなるメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0304】次に、HMDS 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0305】

【化 214】



で示される 1,5-シクロオクタジエンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で 100℃、100 秒間ベークして 0.2 μm 厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで

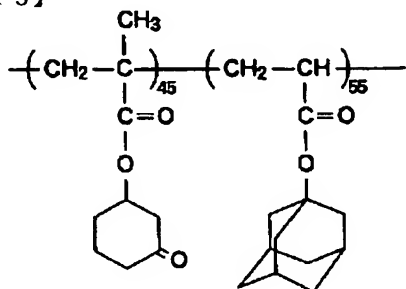
露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。

【0306】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比8:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量70mJ/cm<sup>2</sup>で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 28】構造式

【0307】

【化215】



で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

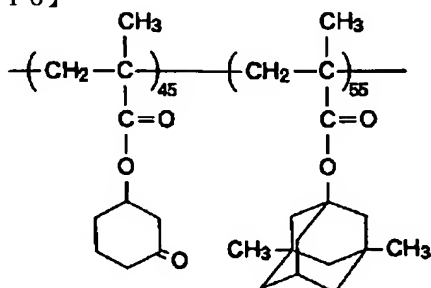
【0308】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

【0309】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比8:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量100mJ/cm<sup>2</sup>まで上げても0.35μm幅のL&Sパターンしか解像できなかった。

【実施例 51】構造式

【0310】

【化216】

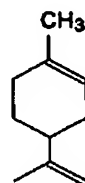


で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸ジメチルアダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

【0311】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0312】

【化217】



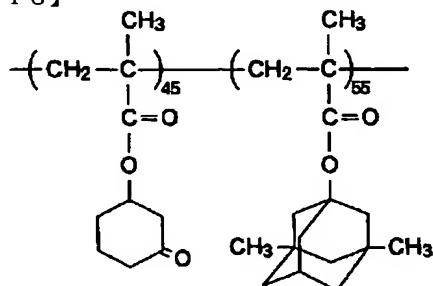
20 で示されるリモネンに5wt%の濃度でポリジエン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。

30 【0313】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比3:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量18mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 29】構造式

【0314】

【化218】



40 で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸ジメチルアダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

【0315】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

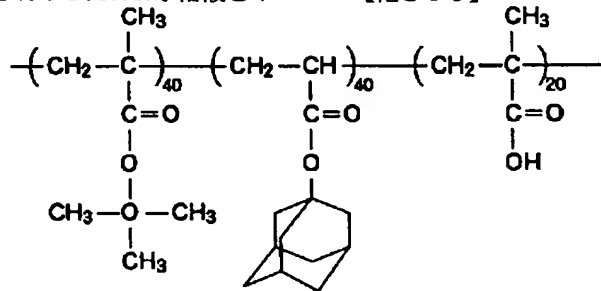
【0316】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイ

ソプロピルアルコールを重量比3:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量18mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを解像できたものの、所望のパターンよりもはるかに細かいラインパターンが形成された。

【実施例 52】 構造式

【0317】

【化219】



で示される、組成比40:40:20からなるメタクリル酸t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルと、メタクリル酸との三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニル

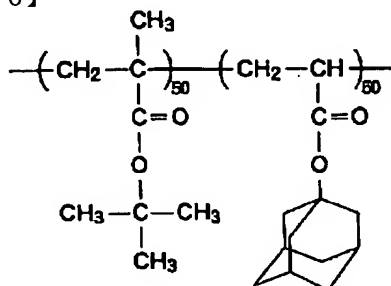
【0318】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、p-シメンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2μm厚の保護膜を形成した。

【0319】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量35mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 30】 構造式

【0320】

【化220】



で示される、組成比50:50からなるメタクリル酸t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニル

【0321】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、p-シメンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

【比較例 31】 構造式

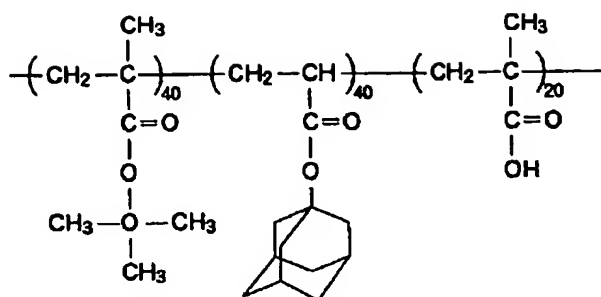
【0322】

【化221】



111

112



で示される、組成比40:40:20からなるメタクリル酸t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルと、メタクリル酸との三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

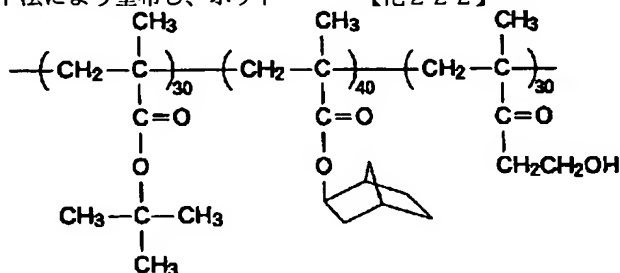
【0323】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホット

プレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い、0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、キシレンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

【実施例 53】構造式

【0324】

【化222】

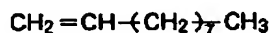


で示される、組成比30:40:30からなるメタクリル酸t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルと、メタクリル酸ヒドロキシエチルとの三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

【0325】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い、0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0326】

【化223】



で示される1-デセンに5wt%の濃度でポリジエン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして、0.2μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

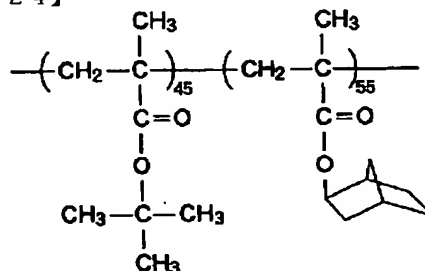
【0327】続いて、2.38%のTMAH水溶液に6

0秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量40mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 32】構造式

【0328】

【化224】



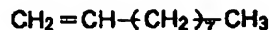
で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

【0329】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを

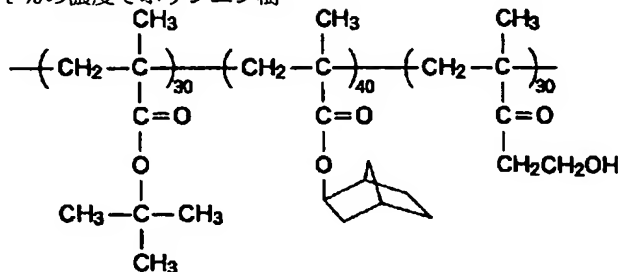
行い0.7 μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0330】

【化225】



で示される1-デセンに5wt%の濃度でポリジエン樹



で示される、組成比30:40:30からなるメタクリル酸t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルと、メタクリル酸ヒドロキシエチルとの三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

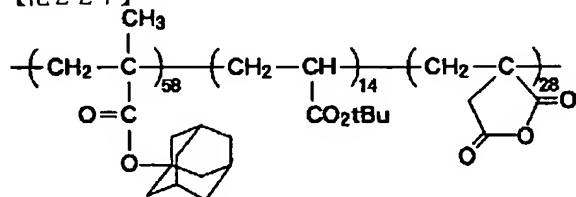
【0332】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行い0.7 μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

【0333】続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、レジスト表面に不溶化層が発生し、パターンを解像することができなかった。

【実施例 54】 構造式

【0334】

【化227】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

【比較例 33】 構造式

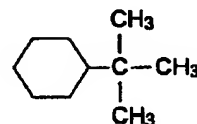
【0331】

【化226】

【0335】 このウェーハ上に構造式

【0336】

【化228】



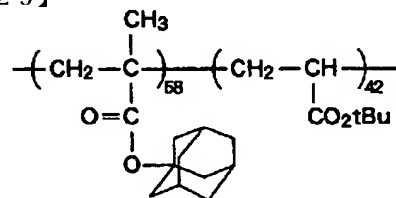
で示されるt-ブチルシクロヘキサノンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間バークして0.2 μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサノンをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。

【0337】続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は13 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、41 mJ/cm<sup>2</sup>で0.25 μm幅のL & Sパターンを形成できる解像力が得られた。

【比較例 34】 構造式

【0338】

【化229】



で示される組成比58:42からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルとの共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウエ

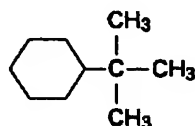
115

一ハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0339】このウェーハ上に構造式

【0340】

【化230】

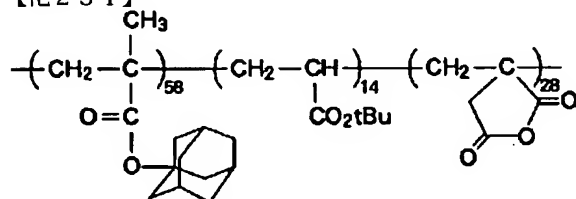


で示される t-ブチルシクロヘキサンに5 wt %の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は白濁してしまった。

【比較例 35】構造式

【0341】

【化231】



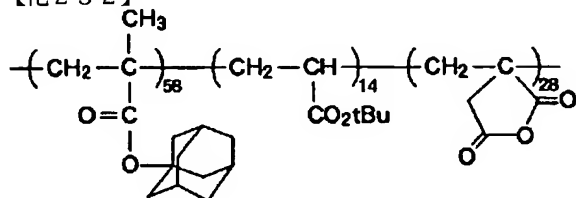
で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸 t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15 wt %添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0342】このウェーハ上に、キシレンに5 wt %の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。なお、塗布溶媒として、キシレンの代わりにトルエンやエチルベンゼンを用いても同様にレジスト薄膜は溶解した。

【実施例 55】構造式

【0343】

【化232】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸 t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15 wt %添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピ

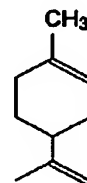
116

ンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0344】このウェーハ上に構造式

【0345】

【化233】

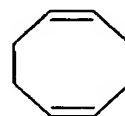


で示されるリモネンに5 wt %の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2 μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。この後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

【0346】続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は13 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、41 mJ/cm<sup>2</sup>で0.25 μm幅のL & Sパターンを形成できる解像力が得られた。なお、塗布溶媒として、リモネンの代わりに、構造式

【0347】

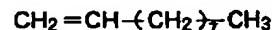
【化234】



で示される1,5-シクロオクタジエン、又は、構造式

【0348】

【化235】

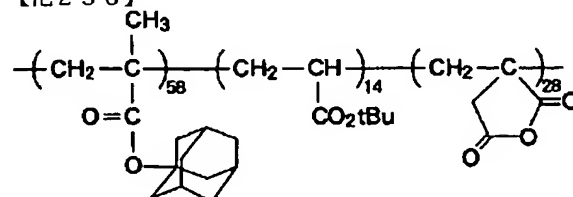


で示される1-デセンを保護膜として用いても同様の解像力が得られた。

【比較例 36】構造式

【0349】

【化236】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸 t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニル

ルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

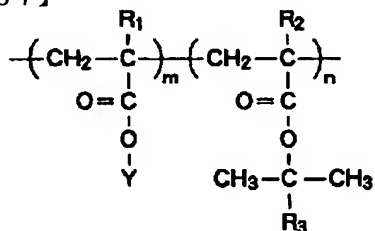
【0350】このウェーハ上に、メチルシクロヘキサノールに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、溶液がウェーハ面上に均一に広がらず、保護膜を塗布することができなかった。

【0351】

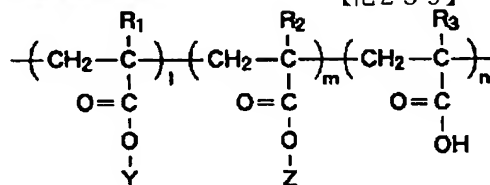
【発明の効果】以上のように本発明によれば、放射線感光材料が、一般式

【0352】

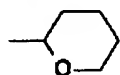
【化237】



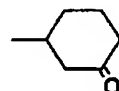
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ CH<sub>3</sub> 又は H を表し、  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のうち、少なくとも1つは H である。  
又、R<sub>3</sub> はアルキル基を、Y は脂環族を表す。)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はそれぞれ CH<sub>3</sub> 又は H を表し、  
Y は脂環族を表し、Z は -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>4</sub> (R<sub>4</sub> はアルキル基)、



、又は



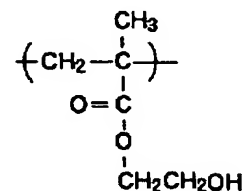
を表す。)

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、その共重合体に疎水性の強いアダマンチル基を含んでいるため、親水性基としてカルボン酸が重合体に導入されていることの効果は大きく、高感度化と安定したパターンニング特性を実現することができる。

【0356】また、放射線感光材料が、一般式

【0357】

【化240】

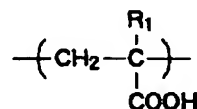


で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、α位である R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のいずれかが大きさの小さい且つ疎水性の弱いプロトンであることから、共重合体の疎水性が小さくなると共に、その硬さが低減するため、現像液との馴染みが増し、浸透しやすくなると共に、触媒であるプロトン酸の拡散も容易になり、アルカリ可溶性であるカルボン酸が多く生成する。従って、現像が容易になり、感度が向上し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0353】また、放射線感光材料が、一般式

【0354】

【化238】



(式中、R<sub>1</sub> は CH<sub>3</sub> 又は H を表す。)

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、親水性基として有効なカルボン酸が重合体に導入されているため、高感度化が可能となり、安定したパターンニング特性を得ることができる。特に、放射線感光材料が、一般式

【0355】

【化239】

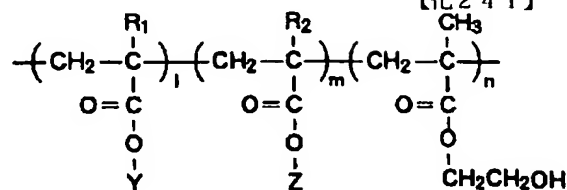
で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体

に導入されているため、重合体の親水性が増し、現像液との馴染み易くなって浸透が容易になり、溶解性が增大する。

【0358】また、放射線感光材料が、一般式

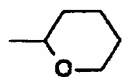
【0359】

【化241】

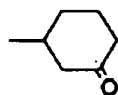


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

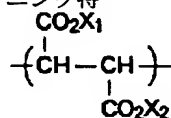
で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、その共重合体に疎水性の強いアダマンチル基を含んでいるため、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体に導入されていることの効果は大きく、高感度化と安定したパターンニング特

性を実現することができる。

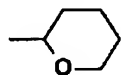
【0360】また、放射線感光材料が、一般式

【0361】

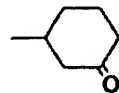
【化242】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は

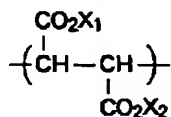


を表す。)

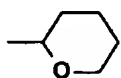
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、一般式

【0362】

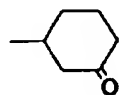
【化243】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示される単位構造が導入されているため、単位構造当たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ

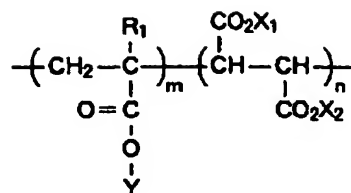
ターンニング特性を実現することができる。また、放射線感光材料が、一般式

121

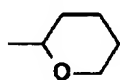
122

【0363】

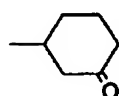
【化244】



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



、又は

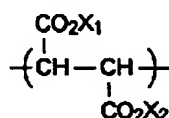


を表す。)

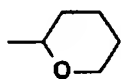
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなることにより、一般式

【0364】

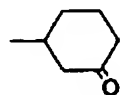
【化245】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は

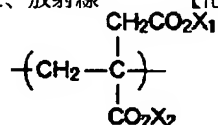


を表す。)

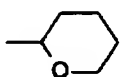
で示される単位構造が導入されているため、単位構造当 30 感光材料が、一般式  
 たちの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ  
 ターニング特性を実現することができる。また、放射線

【0365】

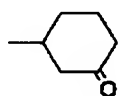
【化246】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は

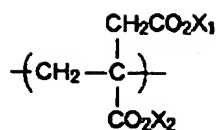


を表す。)

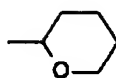
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じ  
 る単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる  
 物質とからなることにより、一般式

【0366】

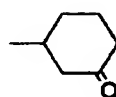
【化247】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

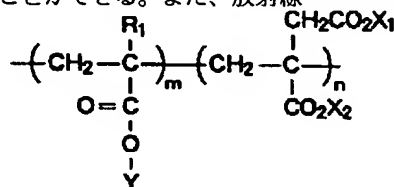
10

で示される単位構造が導入されているため、単位構造当たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパターンニング特性を実現することができる。また、放射線

感光材料が、一般式

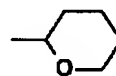
【0367】

【化248】

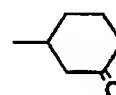


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



、又は

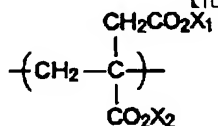


を表す。)

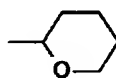
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質 30 【0368】

とからなることにより、一般式

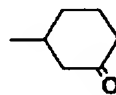
【化249】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



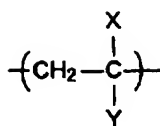
を表す。)

で示される単位構造が導入されているため、単位構造当たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパターンニング特性を実現することができる。また、放射線

感光材料が、一般式

【0369】

【化250】



(式中、X、Yのうち、少なくとも1つはニトリル基である)

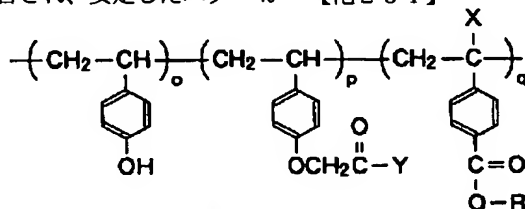
で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
る物質とからなることにより、極性の強いニトリル基が  
導入されているため、密着性が改善され、安定したパタ

ーニング特性を得ることができる。



【0370】また、一般式


【0371】



【化251】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

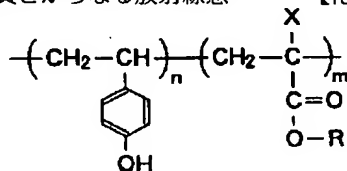
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される親水性基と疎水性の強い基（例えば、アダマ  
ンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル）を含む重合体  
と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感

光材料、及び一般式


【0372】



【化252】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

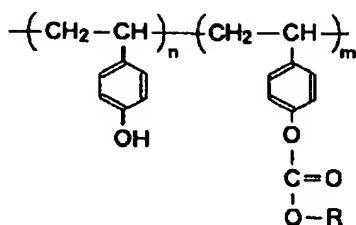
又は


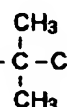
【0373】

【化253】



127

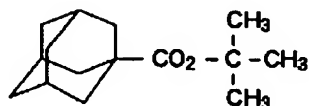


(式中、R は 、又は  を表す)

で示される親水性基を含む共重合体に、一般式

【0374】

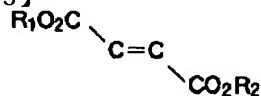
【化254】

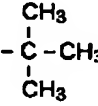




又は

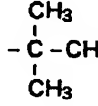
【0375】

【化255】



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は )

又は、R<sub>1</sub> は  若しくは 、

R<sub>2</sub> は  を表す)

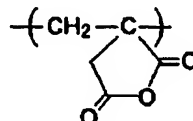
128

で示される疎水性の強い化合物を添加してなる放射線感光材料は、疎水性の強い基が露光からベークまでの環境中の汚染物（アミン等）による失活を抑止し、また、感光基が少量アルカリ可溶性の親水性基に変わっただけで高感度が達成できるので、特に疎水性の強い基を含むレジストの安定なパターンニングを行うことができる。

【0376】 また、一般式

【0377】

【化256】



で示される無水イタコン酸及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体を単位構造として有する共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料を用いることにより、密着性に優れたレジストを形成することができる。即ち、無水イタコン酸の強い極性のため、基板との密着性は著しく改善される。

【0378】 このようなアルカリ可溶性基の導入は、特に脂環族をベースにしたレジストにおいては、パターンの抜け性をよくする効果が著しく、パターンニング特性を良好なものとすることができる。なお、無水イタコン酸を含む共重合体の具体的な構造としては、一般式

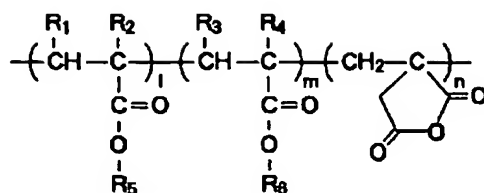
【0379】

【化257】

30

40

50



(式中、l は 0~60mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% :

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し :

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し :

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基

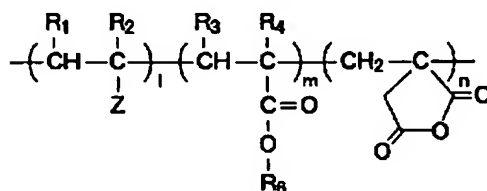
を表す)

20

一般式

【0380】

【化258】



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% :

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

$-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$  を表し :

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

$-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し :

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基を表し、

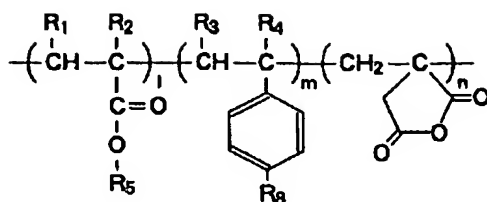
R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

一般式

【0381】

【化259】



(式中、 $l$  は 0~95mol%、 $m$  は 1~95mol%、

$n$  は 5~50mol% ;

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、

$\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し ;

$\text{R}_5$  は  $\text{C}_{1-5}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-5}$  の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

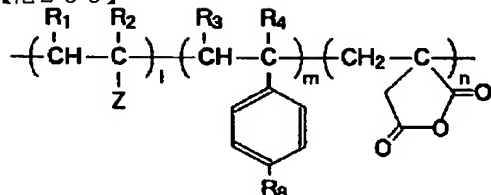
$\text{R}_6$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、

又は  $-\text{COOt-Amyl}$  を表す。)

一般式

【0382】

【化260】



(式中、 $l$  は 0~95mol%、 $m$  は 1~95mol%、

$n$  は 5~50mol% ;

$\text{Z}$  はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

$-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$  を表し ;

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、

$\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し ;

$\text{R}_6$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、

又は  $-\text{COOt-Amyl}$  を表す。)

等がある。また、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、このレジストの被処理基板上への塗布、プリベーク、露光、ポストベーク、現像等を行うことにより、微細パターンを安定して形成することができる。

【0383】また、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることにより、溶解性が著しく増大し、表層部と内部との溶解度差が小さく

20 なるため、安定したパターンニングが可能となる。このようにして、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料、及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することができ、高精度のパターンの安定した形成に大いに寄与することができる。

【0384】また、脂環族を含むアクリル酸エステル構造又はメタクリル酸エステル構造をもつ材料と、エステル部に極性の高いユニットをもつアクリル酸エステル構造又はエステル部に極性の高いユニットをもつメタクリル酸エステル構造をもつ材料とを含む重合体は、ベースポリマの極性を高くなるので脂環族による非常に強い疎水性を和らげることができる。その結果、炭化水素系の保護膜との間に極性の差が生じるので、レジスト膜を溶解させることなく保護膜を塗布することができる。従って、これにより所望のサイズのパターンを形成することができる。

【0385】また、無水イタコン酸を含むレジストでは、無水イタコン酸の強い極性のため、疎水性の強い炭化水素基を含むにも係わらず、保護膜として従来不可能であった炭化水素系ポリマをレジスト上に塗布することが可能である。こうした保護膜をレジスト上に形成することにより、化学増幅型レジスト特有の問題である PED (Post Exposure Delay) を防止することができる。

【0386】また、保護膜の塗布溶媒としては、分子量の大きな炭化水素系の溶媒を用いることで、より確実に保護膜を塗布することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/32

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所